

U.F.R. de Chimie

Ecole Doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

Présentée par

Karolina BOUADJADJA-ROHAN

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

**Genèse d'une acidité modérée au sein des catalyseurs
destinés au Prétraitement des procédés de Craquage
Catalytique (FCC) et d'Hydrocraquage (HCK)**

Soutenance prévue le 30 novembre 2012

JURY

M. Emmanuel CADOT Professeur, Université de Versailles	Rapporteur
M. Christophe GEANTET Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon 1	Rapporteur
M. René THOUVENOT Directeur de Recherche CNRS, Université Paris VI	Examineur
Mme Audrey BONDUELLE Ingénieur de Recherche IFP EN	Encadrant
M. Antoine HUGON Ingénieur de Recherche IFP EN	Co-Encadrant
Mme Carole LAMONIER Professeur, Université de Lille 1	Directeur de thèse
M. Michel FOURNIER Professeur, Université de Lille 1	Membre
Mme Christine LANCELOT Maitre de Conférences, Université de Lille 1	Membre

Ce travail de thèse a été effectué à l'IFP Energies Nouvelles et à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181 de l'Université Lille 1- Sciences et Technologies.

Je remercie l'IFP Energies Nouvelles pour le financement de cette thèse. Je remercie également Monsieur Lionel MONTAGNE, Directeur de l'UCCS pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et Monsieur Fabrice BERTONCINI pour m'avoir accueillie dans le Département de Catalyse par les Sulfures de l'IFP Energies Nouvelles.

Je suis très honorée et je remercie Monsieur Emmanuel CADOT, Professeur de l'Université de Versailles et Monsieur Christophe GEANTET, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Lyon 1 d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Monsieur René THOUVENOT, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Paris VI pour avoir examiné ce travail et accepté d'être membre du jury.

Je remercie ma directrice de thèse Madame Carole LAMONIER, Professeur à l'Université Lille 1 et mes encadrants Madame Audrey BONDUELLE et Monsieur Antoine HUGON, Ingénieurs de Recherche à l'IFP Energies Nouvelles. Je tiens à remercier également Monsieur Michel FOURNIER, Professeur à l'Université Lille 1 et Madame Christine LANCELOT, Maître de Conférences à l'Université Lille 1. Ces personnes ont accepté de diriger ce travail de thèse et m'ont fait profiter de leurs compétences scientifiques. Je leur suis reconnaissante pour le suivi de ce travail, le temps consacré et les discussions que nous avons eues au cours de nombreuses réunions.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à cette étude. Je remercie également les personnes qui m'ont soutenue et ont fait que ce travail a été effectué dans une ambiance agréable.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	9
<i>Table des abréviations</i>	15
<u><i>Chapitre 1 : La catalyse dans le Prétraitement FCC et HCK</i></u>	
1. Rôle des procédés de prétraitement FCC et HCK dans le raffinage	23
1.1. Craquage catalytique, hydrocraquage et prétraitement FCC et HCK	23
1.2. Le prétraitement FCC et HCK : élimination des hétéroatomes et hydrogénation	26
1.2.1. Hydrotraitement des composés soufrés	27
1.2.2. Hydrotraitement des composés azotés	28
1.2.3. Hydrogénation des composés insaturés	29
2. Les catalyseurs	30
2.1. Schéma d'un réacteur industriel	30
2.2. Catalyseurs de prétraitement	31
2.2.1. Phase active – catalyseurs sulfurés	32
2.2.2. Méthodes de préparation des catalyseurs	37
2.3. Mécanismes des réactions d'hydrotraitement	38
2.3.1. Mécanismes d'hydrodésulfuration	38
2.3.2. Mécanismes d'hydrodézotation	42
2.3.3. Les effets d'inhibition	45
2.3.3.1. Effet d'H ₂ S	45
2.3.3.2. Effet des composés azotés sur l'HDS	45
3. Pourquoi ajouter de l'acidité dans les catalyseurs d'hydrotraitement ?	46
3.1. Théories de l'acido-basicité	46
3.1.1. Théorie d'Arrhénius	46
3.1.2. Théorie de Brønsted – Lowry	47
3.1.3. Théorie de Lewis	47
3.2. La caractérisation des sites acides à la surface des catalyseurs	48
3.3. Acidité et hydrotraitements	49
3.3.1. Utilisation des supports classiques – zéolithes, silices-alumines amorphes (ASA)	49
3.3.1.1. Acidité des zéolithes et ASA	50
3.3.1.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement	52
3.3.2. L'introduction de l'acidité par le niobium ou le bore	53
3.3.2.1. Le niobium	53
3.3.2.1.1. Genèse de l'acidité	53
3.3.2.1.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement	54

3.3.2.2.	Le bore	56
3.3.2.2.1.	Acidité du bore	56
3.3.2.2.2.	Rôle en catalyse d'hydrotraitement	57
4.	Utilisation des hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs	59
4.1.	Définitions	59
4.2.	Structures	60
4.3.	Catalyseurs sulfures préparés à partir d'hétéropolyanions	62
4.4.	HPA – caractère acide	63
4.4.1.	Niobium	64
4.4.2.	Silicium	65
4.4.3.	Bore	66
5.	Conclusions et objectifs de la thèse	66
	Références bibliographiques du Chapitre 1	68
	<i><u>Chapitre 2 : Etude des hétéropolyanions niobium-tungstène et des catalyseurs NbW</u></i>	
1.	Isopolyanions mixtes de type Lindqvist $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$	83
1.1.	Isopolyanions de Lindqvist	83
1.1.1.	$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	84
1.1.2.	$\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	85
1.1.3.	$\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	86
1.2.	Sels de nickel des HPA	87
1.2.1.	Synthèses directes	87
1.2.2.	Echanges	87
1.3.	Caractérisation d'isopolyanions mixtes niobium-tungstène	88
1.3.1.	Spectroscopie de vibration Raman et Infra-Rouge	88
1.3.2.	Diffraction des rayons X et étude cristallographique	94
1.3.3.	Analyse thermogravimétrique	96
1.3.4.	Etude de la solubilité	101
1.4.	Conclusions	102
2.	Catalyseurs à base d'isopolyanions	103
2.1.	Préparation des catalyseurs	103
2.2.	Nomenclature	104
2.3.	Caractérisation à l'état oxyde	105
2.3.1.	Spectroscopie Raman	105
2.3.2.	XPS	107
2.3.3.	Porosimétrie	108
2.3.4.	Microsonde de Castaing (Electron Probe Micro-Analysis)	109
3.	Test catalytique	110
3.1.	Hydrogénation du toluène en présence de soufre	110

3.1.1. Catalyseurs Nb4W2 chargés à 8% en WO ₃	110
3.1.2. Catalyseurs Nb3W3 chargés à 8% en WO ₃	112
3.1.3. Catalyseurs refNb3W3 chargés à 15% en WO ₃	113
3.1.4. Conclusion	114
3.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline	115
3.3. Isomérisation du cyclohexane	116
3.3.1. Catalyseurs Nb4W2 chargés à 8% en WO ₃	116
3.3.2. Catalyseurs Nb3W3 chargés à 8% en WO ₃	117
3.3.3. Catalyseurs refNb3W3 chargés à 15% en WO ₃	117
4. Etude de la phase sulfure	118
4.1. Influence du type de précurseur de la phase active et de la température de sulfuration sur la sulfurabilité des catalyseurs	119
4.1.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	119
4.1.1.1. Sulfuration à 350°C	119
4.1.1.2. Sulfuration à 450°C	121
4.1.1.3. Sulfuration à 550°C	123
4.1.1.4. Sulfuration à 650°C	125
4.1.1.5. Conclusion	125
4.1.2. XPS	126
4.1.2.1. Photopics Nb3d	127
4.1.2.2. Photopics W4f	128
4.1.2.3. Photopics Ni2p	130
4.1.2.4. Photopics S2p	134
4.1.3. Corrélation entre l'étude de la température de sulfuration et l'activité catalytique	135
4.2. Influence de la présence de niobium sur la sulfurabilité des catalyseurs	136
4.2.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	136
4.2.2. XPS	138
4.2.3. Estimation du nombre des sites actifs	140
4.2.4. Corrélation de l'étude de la phase active avec des résultats catalytiques	142
4.3. Influence de la teneur sur la sulfurabilité des catalyseurs	142
4.3.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	143
4.3.2. XPS	144
4.3.3. Corrélation de l'étude de la phase sulfure et de la performance catalytique	146
5. Conclusions du Chapitre 2	147
Références bibliographiques du Chapitre 2	151

Chapitre 3 : Etude des hétéropolyanions silicium-(niobium)-tungstène et des catalyseurs Si(Nb)W

1. Hétéropolyanions silicium-(niobium)-tungstène	159
1.1. HPA de type Keggin et Keggin lacunaire	160
1.1.1. α-K₈[SiW₁₁O₃₉]	161
1.1.2. α-K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀]	161
1.1.3. α-K₅[SiNbW₁₁O₄₀]	162
1.2. Caractérisation des sels d'HPA silicium-(niobium)-tungstène et des catalyseurs à base d'HPA Si(Nb)W	163
1.2.1. Composés massiques	163
1.2.1.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge	163
1.2.1.2. Analyse thermogravimétrique	166
1.2.1.3. Etude de la solubilité	169
1.2.1.4. Conclusions	169
1.3. Catalyseurs silicium-(niobium)-tungstène	169
1.3.1. Préparation des catalyseurs	170
1.3.2. Nomenclature	170
1.3.3. Caractérisation à l'état oxyde	171
1.3.4. Test catalytique	172
1.3.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	172
1.3.4.2. Isomérisation du cyclohexane	174
1.4. Conclusions	176
2. Catalyseurs silicium-tungstène préparés à partir de l'acide silicotungstique	177
2.1. Préparation des catalyseurs	177
2.2. Nomenclature	178
2.3. Caractérisation à l'état oxyde	179
2.3.1. Spectroscopie Raman	179
2.3.2. Microsonde de Castaing (EPMA)	180
2.3.3. Conclusions	181
2.4. Test catalytique	182
2.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	182
2.4.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline	186
2.4.3. Isomérisation du cyclohexane	187
3. Conclusions du Chapitre 3	192
Références bibliographiques du Chapitre 3	194

Chapitre 4 : Etude des hétéropolyanions bore-tungstène et des catalyseurs BW

1. Hétéropolycomposés de type Keggin	203
1.1. Description des synthèses	203
1.1.1. Sels de potassium, tétrabutylammonium et baryum	204
1.1.1.1. $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]^{8-}$	204
1.1.1.2. $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	204
1.1.1.2.1. $\alpha\text{-K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	205
1.1.1.2.2. $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	205
1.1.2. Les acides	205
1.1.2.1. $\alpha\text{-H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	205
1.1.2.2. $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	205
1.2. Caractérisations des composés massiques	206
1.2.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge	206
1.2.1.1. $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]^{8-}$ - sels de potassium et de baryum	206
1.2.1.2. $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	
1.2.1.2.1. Sels de potassium, tétrabutylammonium et baryum	209
1.2.1.2.2. $\alpha\text{-H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	212
1.2.1.3. $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	215
1.2.2. Analyse élémentaire	218
1.2.3. Analyse thermogravimétrique	219
1.2.4. Etude de la solubilité	222
2. Hétéropolycomposés de type Keggin – introduction du nickel	223
2.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge	224
2.2. Analyse élémentaire	230
3. Conclusions	231
4. Catalyseurs à base d'hétéropolyanions BW	231
4.1. Préparation des catalyseurs	231
4.2. Nomenclature	233
4.3. Caractérisation à l'état oxyde	233
4.3.1. Spectroscopie Raman	233
4.3.2. Microsonde de Castaing (EPMA)	235
4.3.3. ^{11}B RMN	236
4.3.4. TPD de l'ammoniac	237
4.4. Test catalytiques	239
4.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	240
4.4.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline	242
4.4.3. Isomérisation du cyclohexane	244
5. Conclusions du Chapitre 4	248

Références bibliographiques du Chapitre 4	250
--	-----

Chapitre 5 : Comparaison des systèmes NbW, Si(Nb)W et BW

1. Activité hydrogénante	257
1.1. Les systèmes chargés à 8% en WO₃	257
1.2. Les systèmes avec la densité surfacique d'environ 1.7 atW/nm² (environ 15% en WO₃)	261
1.3. Activité hydrogénante – conclusion	264
2. Activité isomérisante	264
3. Activité hydrogénante et isomérisante : conclusion	268
4. Caractérisation de l'acidité des catalyseurs	268
4.1. Fonction de Hammett	269
4.2. TPD de NH₃	270
4.3. Conversion de l'isopropanol	272
4.4. Conclusion sur les mesures d'acidité	273
5. Conclusions du Chapitre 5	274
Références bibliographiques du Chapitre 5	276

<i>Conclusion générale et perspectives de thèse</i>	277
---	-----

<i>Annexes</i>	285
----------------	-----

Introduction générale

En 2006, la consommation mondiale en pétrole brut et combustibles liquides était de 85 millions de barils par jour et ce chiffre devrait passer à 107 millions de barils par jour en 2030. Cet important marché pétrolier subit actuellement un déséquilibre important car la demande est tournée vers les produits légers et intermédiaires (essences, kérosène, gazole) dont le point d'ébullition est inférieur à une température environ 380°C, alors que ceux-ci ne constituent, par exemple, qu'autour de 65% d'un pétrole brut arabe. Ce déséquilibre est encore accentué par la diminution des réserves mondiales en pétrole brut léger qui conduit à l'extraction de pétroles bruts de plus en plus lourds dont les rendements en coupes pétrolières de type essences, kérosènes et gazoles sont faibles.

Ce contexte difficile oblige donc les raffineurs à investir dans des procédés de conversion des fractions lourdes du pétrole, notamment pour valoriser la fraction représentée par les Distillats Sous Vide (DSV, $380^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{éb}} \leq 550^{\circ}\text{C}$) dans lesquels les impuretés comme le soufre, mais aussi l'azote, sont particulièrement concentrées. La conversion s'effectue au travers de deux procédés catalytiques majeurs : le procédé d'hydrocraquage (HCK) et le procédé de craquage catalytique FCC (Fluid Catalytic Cracking) qui se différencient par l'utilisation ou non d'hydrogène, aux côtés desquels coexiste le procédé de conversion thermique. Pour permettre un fonctionnement optimal des procédés d'hydrocraquage et de craquage catalytique, un prétraitement (PTT) en amont est effectué. Il est destiné à éliminer de la charge DSV, en tout ou partie, le soufre et l'azote, délétères pour les catalyseurs acides de conversion.

Le prétraitement est un hydrotraitement réalisé à haute pression (~140 bar) dans le cas de l'HCK et un hydrotraitement opéré à pression modérée (60-100 bar) dans le cas de FCC. Le prétraitement fait donc partie des procédés d'hydroraffinage qui permettent de réaliser les réactions d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodézazotation (HDN) et d'hydrogénation (HYD). La charge prétraitée, soumise au FCC et HCK, contenant moins d'impuretés, permet aussi d'obtenir des produits de meilleure qualité.

Les catalyseurs couramment utilisés dans le prétraitement, au sein même du procédé HCK et en amont du FCC, possèdent une fonction hydro-déshydrogénante apportée par des sulfures métalliques dispersés sur un support alumine.

Augmenter l'acidité des catalyseurs de PTT pourrait s'avérer bénéfique. En effet, il est connu que l'isomérisation des molécules réfractaires à l'hydrodésulfuration, comme le 4,6 diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT) permet d'augmenter l'activité HDS des catalyseurs sur ce

type de molécule. En HDN, les sites acides ont aussi un rôle bénéfique pendant le clivage des liaisons C-N une fois l'hydrogénation du cycle aromatique effectuée. L'acidité de ces catalyseurs ne doit cependant pas être trop élevée car les sites acides pourraient être empoisonnés par les réactifs ou les produits (notamment les molécules azotées) qui doivent pouvoir se désorber facilement aux températures des procédés.

L'augmentation de l'efficacité des catalyseurs de prétraitement possédant une acidité peut être envisagée par une dispersion des sites acides au voisinage des sites hydrogénants. Dans ce concept, on suppose que la proximité des deux types de sites peut induire de meilleures performances en HDS et HDN de molécules réfractaires.

L'objectif de la thèse est donc de développer des catalyseurs de prétraitement à base de tungstène supporté sur alumine, pourvus d'une acidité modérée. L'acidité est apportée via le niobium, le silicium et le bore, éléments susceptibles de générer de l'acidité seuls, ou par interaction avec le support alumine. De plus, de manière à lier la fonction hydrodéshydrogénante et la fonction acide modérée, en maîtrisant la dispersion des sites actifs correspondants, nous cherchons à introduire ces deux fonctions catalytiques, hydrodéshydrogénantes et acides, au sein de la même molécule, et ce dès la préparation de la solution d'imprégnation.

Pour ce faire, nous envisageons l'utilisation de nouvelles solutions à base d'HétéroPolyAnions (HPA) contenant le tungstène et le niobium/silicium/bore dans la même entité moléculaire. Le couple NiW étant connu pour ses propriétés en hydrogénation et hydrodésazotation, le nickel sera le promoteur retenu dans cette étude.

Ce manuscrit se décline en 5 chapitres :

Le chapitre 1 présente tout d'abord les procédés de prétraitement FCC et HCK et les réactions mises en jeu. Une étude bibliographique décrit les mécanismes mis en œuvre et les catalyseurs couramment utilisés. La notion d'acidité est également introduite et le rôle de l'acidité dans la catalyse d'hydrotraitement est développé, notamment au travers de l'ajout de niobium, silicium et bore. L'intérêt de l'emploi des composés hétéropolyanioniques pour la préparation des catalyseurs est également décrit.

Le chapitre 2 concerne les synthèses et caractérisations des hétéropolycomposés à base de niobium de type Lindqvist $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ ainsi que des caractérisations des catalyseurs

issus de ces solides. Les performances catalytiques en hydrogénation du toluène et en isomérisation du cyclohexane sont discutées et corrélées avec une analyse de la phase sulfure.

Le chapitre 3 est focalisé sur les hétéropolytungstates à base de silicium, de type Keggin et Keggin lacunaire et sur les performances catalytiques des catalyseurs issus de ces composés.

Le chapitre 4 étudie des borotungstates de type Keggin et présente des performances catalytiques des catalyseurs préparés à partir de ces solides.

Le chapitre 5 regroupe les résultats catalytiques obtenus sur les trois systèmes étudiés de manière à les comparer, et développe une comparaison de leur acidité, mise en regard de leurs performances.

La conclusion générale dresse un bilan sur les travaux effectués et propose des perspectives.

Table des abréviations

Table des abréviations utilisées

4,6-DMDBT	4,6-DiMéthylDiBenzoTiophène
ASA	Silices-alumines amorphes
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Analyse de surface spécifique (Brunauer-Emmet-Teller)
DAO	DesAsphalted Oil
DBT	DiBenzoTiophène
DDS	Désulfuration Directe
DFT	Density Functional Theory
DSV	Distillat Sous Vide
EDX	Energy Dispersive X-ray Microanalysis
EPMA	Electron Probe Micro-Analysis
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FCC	Fluid Catalytic Cracking
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
HCK	HydroCracking
HCO	Heavy Cycle Oil
HDA	Hydrodésaromatisation
HDM	Hydrodémétallation
HDN	Hydrodézazotation
HDO	Hydrodéoxygénation
HDS	Hydrodésulfuration
HMA	Heptamolybdate d'ammonium
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPA	Hétéropolyanion
HRMET (HRTEM)	Microscopie Electronique en Transmission en Haute Résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
HYD	Hydrogénation
IR	InfraRouge
LCO	Light Cycle Oil
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MET (TEM)	Microscopie Electronique en Transmission (Transmission Electron Microscopy)
MTA	Métatungstate d'ammonium
PTT	PréTraitement
RDS	Rate Determining Step

RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN MAS	Résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (magic angle spin)
RMN MQ MAS	Résonance magnétique nucléaire multiquanta à l'angle magique (multiquanta magic angle spin)
RSV	Résidu Sous Vide
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TOF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPR	Temperature Programmed Reduction
USY	Ultra Stable Zéolithe Y
VGO	Vacuum GasOil
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Chapitre 1
La catalyse dans
le prétraitement FCC
et HCK

Chapitre 1 : La catalyse dans le prétraitement FCC et HCK

1. Rôle des procédés de prétraitement FCC et HCK dans le raffinage	23
1.1. Craquage catalytique, hydrocraquage et prétraitement FCC et HCK	23
1.2. Le prétraitement FCC et HCK : élimination des hétéroatomes et hydrogénation	26
1.2.1. Hydrotraitement des composés soufrés	27
1.2.2. Hydrotraitement des composés azotés	28
1.2.3. Hydrogénation des composés insaturés	29
2. Les catalyseurs	30
2.1. Schéma d'un réacteur industriel	30
2.2. Catalyseurs de prétraitement	31
2.2.1. Phase active – catalyseurs sulfurés	32
2.2.2. Méthodes de préparation des catalyseurs	37
2.3. Mécanismes des réactions d'hydrotraitement	38
2.3.1. Mécanismes d'hydrodésulfuration	38
2.3.2. Mécanismes d'hydrodézotation	42
2.3.3. Les effets d'inhibition	45
2.3.3.1. Effet d'H ₂ S	45
2.3.3.2. Effet des composés azotés sur l'HDS	45
3. Pourquoi ajouter de l'acidité dans les catalyseurs d'hydrotraitement ?	46
3.1. Théories de l'acido-basicité	46
3.1.1. Théorie d'Arrhénius	46
3.1.2. Théorie de Brønsted – Lowry	47
3.1.3. Théorie de Lewis	47
3.2. La caractérisation des sites acides à la surface des catalyseurs	48
3.3. Acidité et hydrotraitements	49
3.3.1. Utilisation des supports classiques – zéolithes, silices-alumines amorphes (ASA)	49
3.3.1.1. Acidité des zéolithes et ASA	50
3.3.1.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement	52
3.3.2. L'introduction de l'acidité par le niobium ou le bore	53
3.3.2.1. Le niobium	53
3.3.2.1.1. Genèse de l'acidité	53
3.3.2.1.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement	54
3.3.2.2. Le bore	56
3.3.2.2.1. Acidité du bore	56
3.3.2.2.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement	57
4. Utilisation des hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs	59
4.1. Définitions	59
4.2. Structures	60
4.3. Catalyseurs sulfures préparés à partir d'hétéropolyanions	62
4.4. HPA – caractère acide	63
4.4.1. Niobium	64
4.4.2. Silicium	65
4.4.3. Bore	66
5. Conclusions et objectifs de la thèse	66
Références bibliographiques du Chapitre 1	68

Après une présentation du contexte de l'étude et des procédés de prétraitement FCC et HCK, ce chapitre décrit tout d'abord d'une manière générale les catalyseurs utilisés dans ces procédés, à savoir des sulfures métalliques supportés et promus, les mécanismes des réactions d'hydrotraitement ainsi que les effets d'inhibition notamment des composés azotés sur l'hydrodésulfuration. Dans la partie suivante, après une introduction de la notion d'acidité et de la caractérisation des sites acides de surface, le rôle de l'acidité sur la catalyse d'hydrotraitement est développé, en particulier à travers l'ajout de niobium, silicium et bore. La dernière partie synthétise les travaux concernant l'emploi d'hétéropolyanions en tant que précurseurs des catalyseurs sulfures et rassemble les quelques synthèses et caractérisations d'hétéropolyanions à base de bore, de niobium ou de silicium proposées dans la littérature. Une conclusion sur cette synthèse bibliographique et la description des objectifs de la thèse terminent ce chapitre.

1. Le rôle des procédés de prétraitement FCC et HCK dans le raffinage

Dans ce paragraphe nous présentons le contexte de l'étude, la situation actuelle du marché pétrolier ainsi que les procédés employés dans le raffinage.

1.1. Craquage catalytique, hydrocraquage et prétraitement FCC et HCK

Le marché pétrolier est maintenant très largement tourné vers une demande en produits légers et intermédiaires (température d'ébullition $T_{éb} < 380^{\circ}\text{C}$) comme l'illustre la Figure 1.

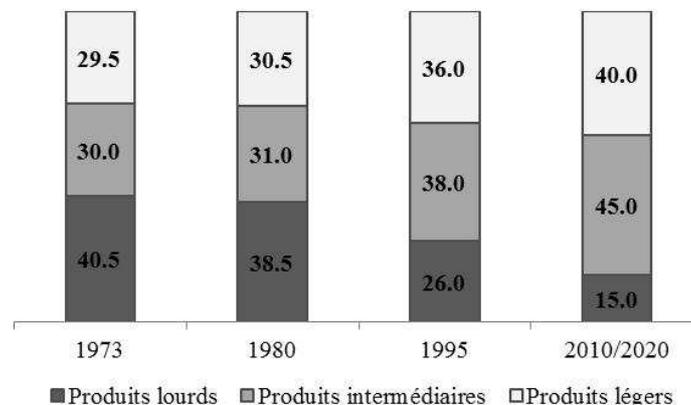
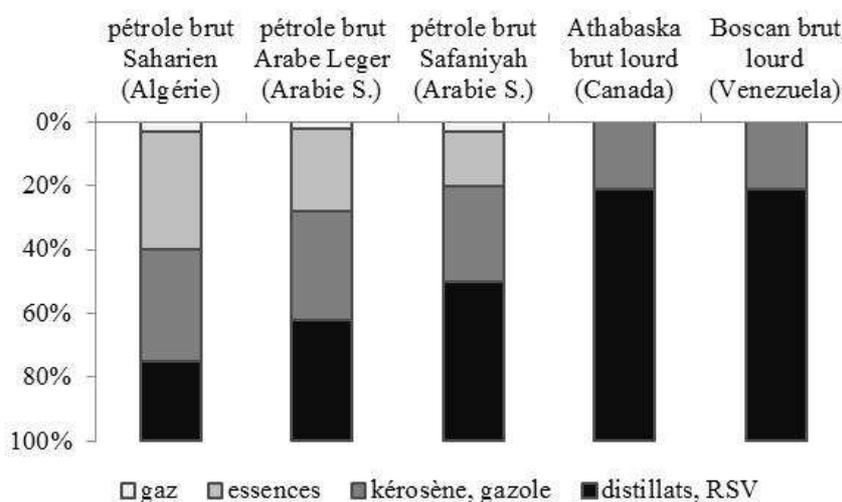


Figure 1. Structure de la demande pétrolière mondiale (autoconsommations du raffinage exclues) (Source Comité Professionnel du Pétrole - CPDP).

Les produits légers (gaz de pétrole liquéfié GPL, naphta et essences) et intermédiaires (kérosène, gazole, fioul domestique) sont de plus en plus utilisés alors que la demande en produits lourds tels que les fiouls lourds, les bitumes ou le coke baisse significativement depuis une vingtaine d'années et ne représentent plus actuellement que 15% de la demande totale.

La diminution des réserves mondiales en pétrole brut léger conduit à l'extraction de pétroles de plus en plus lourds dont la densité est importante et les rendements en coupes pétrolières de type essences, kérosènes et gazoles sont faibles (Fig. 2). Ainsi la contribution des coupes lourdes atteint 80% pour des pétroles bruts lourds canadien et vénézuélien et seulement 25% pour le pétrole brut saharien (Fig. 2).



densité [g/cm ³]	0.806	0.855	0.893	1.000	0.995
teneur en soufre [% mass.]	0.2	1.7	2.8	4.27	5.27

Figure 2. Rendements et caractéristiques pour plusieurs pétroles bruts (Source Comité Professionnel du Pétrole – CPDP).

Les procédés de conversion des fractions lourdes du pétrole permettent de répondre à la demande en produits pétroliers, par le biais de deux procédés catalytiques majeurs: le procédé HCK d'hydrocraquage et le procédé FCC (Fluid Catalytic Cracking) qui se différencie, entre autres, par l'utilisation ou non d'hydrogène.

Le craquage catalytique (FCC) permet l'obtention des coupes légères à partir de charges lourdes et il consiste à provoquer la rupture des liaisons C – C dans les chaînes carbonées pour former des molécules plus courtes de température d'ébullition ($T_{éb}$) plus basse. Le produit principal obtenu en FCC est l'essence (40-50%) de très bonne qualité (indice d'octane élevé). L'unité produit également environ 20% de GPL et environ 20% d'une coupe gazole appelé LCO (Light Cycle Oil) de moindre valeur car elle contient beaucoup d'hydrocarbures aromatiques. Les 10-20 % restants sont les coupes lourdes appelées HCO (Heavy Cycle Oil) et le coke.

Dans l'hydrocraquage (HCK) on utilise de l'hydrogène sous haute pression, ce qui permet la saturation des espèces aromatiques et insaturées. La présence d'un excès d'hydrogène évite la formation rapide du coke. Ainsi, dans le HCK on obtient du gazole de très bonne qualité, avec un indice de cétane très élevé, alors que l'essence de HCK possède une qualité moindre (les hydrocarbures aromatiques donnant un indice d'octane élevé ont été hydrogénés). Dans ce procédé, on peut distinguer deux types majeurs de réactions: les réactions d'hydrorafinage comme celles d'hydrodésulfuration, d'hydrodézotation et d'hydrodéaromatization et les réactions d'hydrocraquage (coupure des liaisons C – C et isomérisation des liaisons C – C) [1].

Les raffineurs doivent également respecter la législation de plus en plus sévère en matière d'environnement. Actuellement, la teneur en soufre admise pour les essences et les gazoles est de 10 ppm. Plus le pétrole brut exploité est lourd, plus sa teneur en impuretés est importante. Elle peut ainsi atteindre une teneur en soufre de plus de 5% en masse pour un brut vénézuélien (Fig. 2).

Afin d'améliorer les rendements des procédés de conversion catalytiques, il est nécessaire d'introduire un prétraitement (PTT). En faisant partie de procédés d'hydrorafinage, le PTT permet entre autres de :

- ❖ Protéger les catalyseurs des unités qui utilisent les coupes de PTT. En effet ces catalyseurs acides sont sensibles à la présence des molécules azotées,
- ❖ Protéger l'environnement en diminuant la teneur en soufre des charges traitées dans les unités de conversion (environ la moitié des émissions d'hydrogène sulfuré H_2S produites par une raffinerie vient de l'unité FCC) et de diminuer la teneur en dioxyde de soufre SO_2 émis pendant la régénération du catalyseur FCC,

- ❖ Améliorer les propriétés des produits par exemple l'odeur par l'élimination des mercaptans,
- ❖ Limiter la formation de coke [2].

Un schéma simplifié de raffinage (Fig. 3) positionne les procédés FCC (en rouge), HCK (en bleu) et leurs prétraitements (en vert). Pour le HCK le prétraitement est une unité intégrée et le PTT FCK est en amont du FCC.

Les charges traitées dans les unités de conversion sont:

- ❖ Le résidu atmosphérique qui correspond à une coupe avec une température d'ébullition supérieure à 380°C,
- ❖ Le distillat sous vide (DSV) dit VGO (Vacuum GasOil), qui représente la fraction distillable du résidu atmosphérique. Il correspond à une coupe 380°C-560°C,
- ❖ Le résidu sous vide (RSV), avec une température d'ébullition supérieure à 560°C,
- ❖ Le résidu sous vide désalphalté dit DAO (DesAphalted Oil).

Cette charge est alors un mélange de plusieurs composés comme les n- et i- paraffines, les naphènes, les espèces aromatiques, une petite quantité d'oléfines et les composés contenant du soufre, de l'azote et de l'oxygène.

1.2. Le prétraitement : élimination des hétéroatomes et hydrogénation

Les réactions de prétraitement, assimilables aux réactions d'hydrotraitement peuvent être décrites comme des réactions:

- ❖ Exothermiques,
- ❖ Consommant de grandes quantités d'hydrogène,
- ❖ Difficiles (d'autant plus que la charge est plus lourde),
- ❖ Accompagnées par le cokage du catalyseur.

Ces réactions sont menées habituellement dans les conditions suivantes :

- ❖ T = 320-390°C,
- ❖ Pression = 20-200 bar (fonction de la caractéristique de la coupe traitée et du procédé mis en jeu).

Dans le cas du PTT HCK le procédé est réalisé à haute pression (~140 bar) et à pression modérée (60-100 bar) dans le cas de PTT FCC.

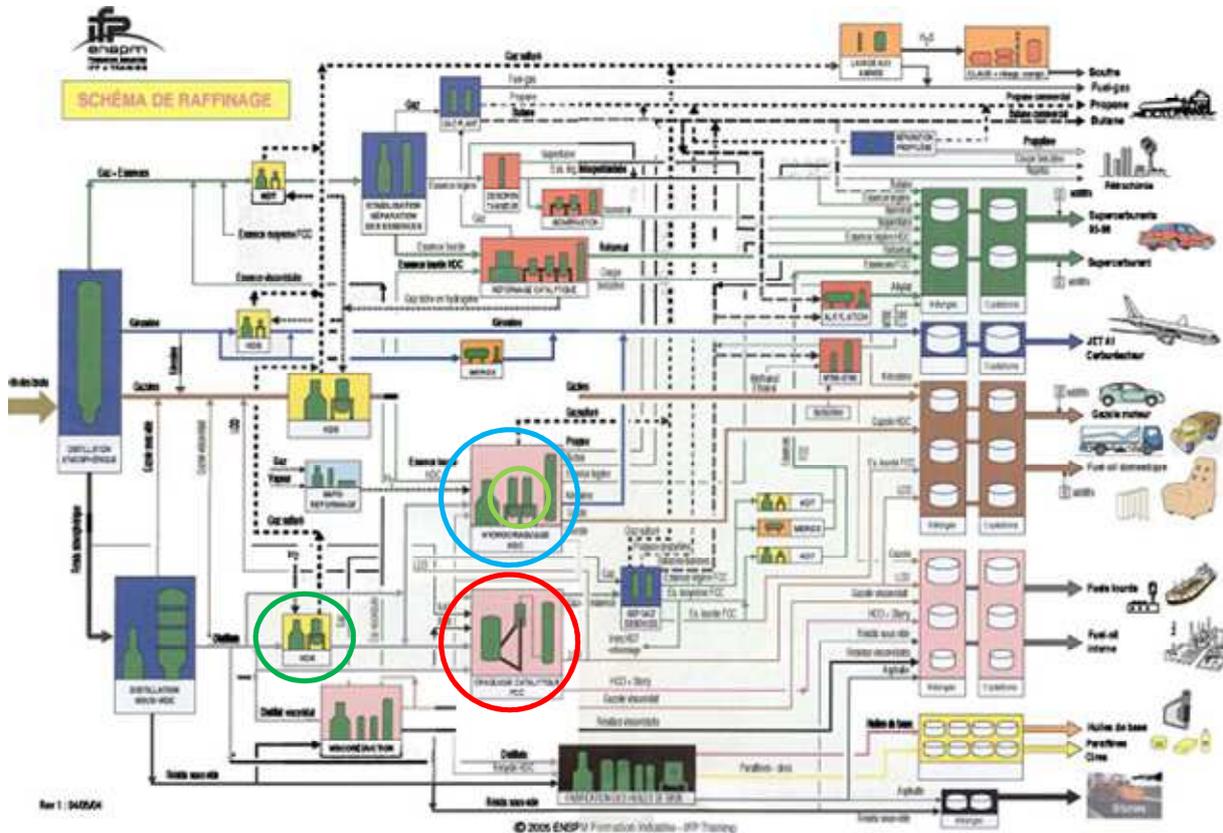


Figure 3. Schéma de raffinerie (Source IFP Energies Nouvelles).

1.2.1. Hydrotraitement des composés soufrés

Parmi les composés soufrés présents dans le pétrole et les DSV, on trouve entre autres :

- ❖ Les sulfures dans lesquels les atomes de soufre sont situés entre les chaînes de carbone,
- ❖ Les composés thiocycliques contenant des atomes de soufre dans un cycle. Ce sont surtout des dérivés du thiophène (C_4H_4S) ou du benzothiophène (C_8H_6S). Ces composés ont une bonne stabilité thermique, sont neutres et non corrosifs. Un des composés les plus réfractaires à la désulfuration appartient à ce groupe – c'est le 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT, Fig. 4).

Les composés contenant du soufre sont les impuretés majoritaires [3]. Les coupes légères sont surtout riches en mercaptans, sulfures, disulfures et thiophènes.

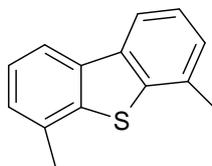
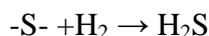


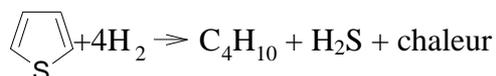
Figure 4. Structure du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6 DMDBT).

Les coupes intermédiaires contiennent surtout les thiophènes et les benzothiophènes. Avec l'augmentation de la température d'ébullition, on constate l'augmentation de la quantité de composés plus complexes. Ainsi, dans les fractions les plus lourdes on observe surtout les alkylbenzothiophènes et les dibenzothiophènes.

Le soufre est éliminé par combinaison avec l'hydrogène lors d'un procédé catalytique d'hydrodésulfuration (HDS):



On peut citer comme exemple la réaction HDS du thiophène:



L'hydrogène sulfuré (H_2S) formé peut être facilement séparé et dirigé ensuite vers l'unité Claus permettant de récupérer et valoriser le soufre.

1.2.2. Hydrotraitement des composés azotés

La teneur en azote des pétroles bruts et des coupes pétrolières est plus basse que la teneur en soufre (0.1 à 1.5% en masse en azote contre 0.04 à 6% en masse pour le soufre) [4]. Les composés azotés sont présents dans des fractions plus lourdes que les fractions contenant les composés soufrés [3]. Fréquemment, environ 1/3 des composés azotés ont des structures à caractère basique de type pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Les 2/3 restants sont des composés moins basiques de type pyrrole (Fig. 5). Le caractère basique de ces molécules est

un problème car les composés basiques peuvent s'adsorber sur les sites acides des catalyseurs et les bloquer.

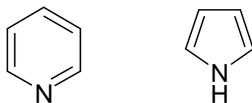
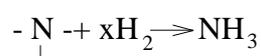


Figure 5. Structures de la pyridine (à gauche) et du pyrrole (à droite).

L'azote est éliminé selon le schéma:



L'ammoniac, produit de cette réaction, est séparé et peut être ensuite valorisé.

Les réactions d'HDN comme celles d'HDS sont consommatrices de grandes quantités d'hydrogène et sont exothermiques. L'élimination de l'azote est réputée plus difficile que l'élimination du soufre [5].

1.2.3. Hydrogénation des composés insaturés

Les composés insaturés sont, entre autres:

- ❖ Les oléfines, dont la présence dans les gazoles provoque la baisse de l'indice de cétane, et les dioléfines, composés instables, qui peuvent former des gommages dans les carburants par polymérisation,

- ❖ Les hydrocarbures aromatiques qui permettent d'augmenter l'indice d'octane dans les essences ; en revanche, leur présence est défavorable dans les gazoles car ils induisent une diminution de l'indice de cétane. Les hydrocarbures aromatiques lourds (polyaromatiques) rencontrés dans les distillats et les résidus, sont réfractaires au craquage et à la conversion.

En PTT, les oléfines et les dioléfines sont complètement hydrogénées. Il est aussi possible d'hydrogéner partiellement les hydrocarbures polyaromatiques en cycle naphthéniques qui sont alors craquables. Selon Bianchini et al. [6] (Fig. 6), l'anthracène est par exemple partiellement

hydrogéné en 1,2,3,4-tetrahydro-anthracène (THAN), 9,10-dihydro-anthracène (DHAN) et 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-anthracène (OHAN).

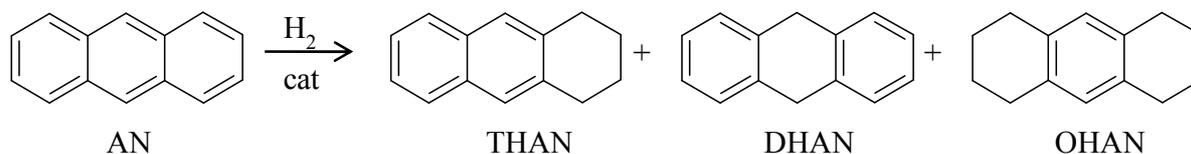


Figure 6. Schéma de l'hydrogénation partielle de l'anthracène d'après [6].

2. Les catalyseurs

Dans ce paragraphe après la description d'un réacteur industriel utilisé type HCK, nous nous intéressons aux catalyseurs utilisés et à la formation de la phase active de type sulfure. Une introduction aux mécanismes des réactions mises en œuvre complète ce paragraphe.

2.1. Schéma d'un réacteur industriel

Dans le FCC, le prétraitement est effectué dans un réacteur séparé. Pour le HCK, le système industriel le plus souvent utilisé lie directement le réacteur de prétraitement et celui d'hydrocraquage. Un enchaînement des catalyseurs est alors employé (Fig. 7).

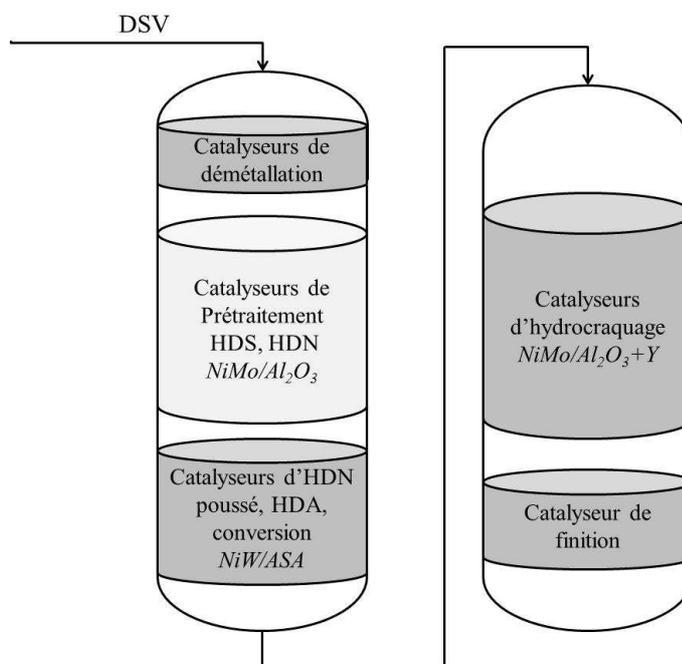


Figure 7. L'enchaînement des catalyseurs dans les réacteurs du prétraitement et de l'hydrocraquage (Source IFP Energies Nouvelles).

Premièrement, la charge est mise en contact avec le catalyseur de déméallation qui permet de la débarrasser des métaux comme le vanadium ou le nickel (provenant surtout des porphyrines). Elle passe ensuite par les catalyseurs de prétraitement où ont lieu les réactions d'HDN et d'HDS. Puis, la charge passe par un lit catalytique où les réactions d'HDN poussée, d'HDA et de conversion sont effectuées. Enfin, la charge atteint le deuxième réacteur contenant deux lits catalytiques : le premier est un catalyseur d'hydrocraquage, le second est un catalyseur de finition destiné à réaliser l'HDS des mercaptans résiduels.

Les catalyseurs d'acidité modérée, que l'on cherche à développer dans ce travail de thèse, sont les catalyseurs de prétraitement intervenant dans le réacteur du PTT FCC, dans le second lit du réacteur et en particulier dans ce cas, ils visent à remplacer le catalyseur de type NiMo/Al₂O₃ présenté sur la Figure 7.

2.2. Catalyseurs de prétraitement

Les catalyseurs d'hydrotraitement et de prétraitement sont composés de sulfures métalliques dispersés sur un support (habituellement une alumine inerte de grande surface spécifique). Généralement, les unités sont chargées avec des catalyseurs à l'état oxyde qui sont sulfurés in situ à l'aide d'une charge appropriée (ex. le gazole avec du diméthylsulfide DMDS) pour former les sulfures métalliques qui apportent la fonction hydro – déshydrogénante. On utilise le plus souvent les couples de type « CoMo », « NiMo » ou « NiW ». En effet, les cristallites MoS₂ et WS₂ seuls sont peu actifs en hydrotraitement, de même que les cristallites de Co₉S₈ et Ni₃S₂ (Fig. 8), mais l'association des promoteurs et du molybdène ou du tungstène permet d'augmenter considérablement l'activité catalytique en formant la phase active de type CoMoS, NiMoS ou NiWS comme le montre la Figure 8 [7, 8].

En général, le couple « CoMo » est reconnu pour sa bonne activité dans le procédé d'hydrodésulfuration (HDS) et le couple « NiMo » dans les procédés d'hydrodéazotation (HDN) et d'hydrogénation (HYD) [9]. Cependant le choix du catalyseur dépend surtout de la composition de la charge [9, 10].

Les catalyseurs sont habituellement utilisés sous forme d'extrudés de 1 à 2 mm de diamètre.

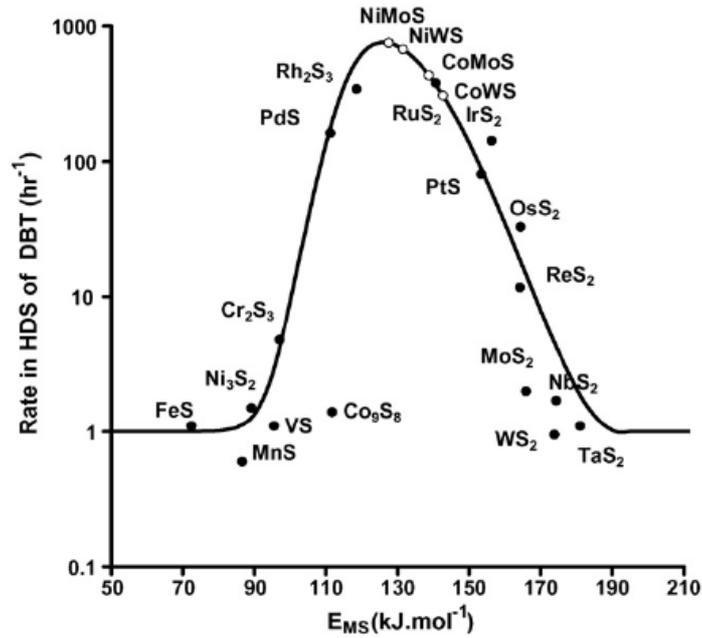


Figure 8. Activité expérimentale des phases non-promues et promues en HDS reproduit d'après [7].

2.2.1. Phase active – catalyseurs sulfurés

La phase active des catalyseurs est obtenue après sulfuration des précurseurs oxydes. Cette étape utilise deux types de réactions – la réduction et la sulfuration. Les espèces tungstène ou molybdène, de degré d'oxydation +6 dans un environnement oxo, se transforment en ions W^{4+} ou Mo^{4+} dans un environnement thio. Le mélange sulfurant doit alors présenter des propriétés réductrices.

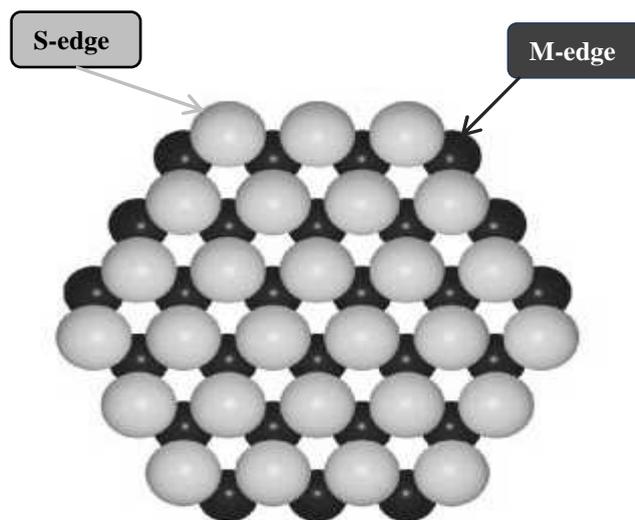


Figure 9. Structure de MoS_2 reproduite d'après [11].

Par analogie avec la phase MoS_2 , la phase active des catalyseurs à base de tungstène est constituée de feuillets de sulfures tungstène WS_2 dispersés sur le support. Les atomes de tungstène sont situés entre deux couches d'atomes de soufre. La structure est supposée analogue à la structure de la phase MoS_2 (Fig. 9) dans laquelle on retrouve deux types de bords: le bord métallique (M-edge) et le bord sulfuré (S-edge) [11] qui correspondent respectivement aux plans habituellement notés $(1,0,-1,0)$ et $(-1,0,1,0)$.

Daage et al. [12] ont proposé un modèle complémentaire appelé « Rim-Edge » qui permet de lier la sélectivité et l'empilement des cristallites (Fig. 10). Les bords des feuillets situés aux extrémités des empilements (« rim ») seraient actifs en hydrogénation et en désulfuration directe et les bords des feuillets situés au cœur des empilements (« edge ») seraient actifs seulement en désulfuration directe. Le changement de la structure des feuillets pourrait alors modifier la sélectivité HYD/HDS. Selon Hensen et al. [13] l'empilement est favorable à l'hydrogénation du dibenzothiophène (DBT) ce qui améliorerait sa désulfuration. Ce phénomène dépendrait de la molécule à désulfurer et de son mode d'adsorption. Le modèle « Rim-Edge » serait alors applicable dans le cas de l'hydrodésulfuration des molécules avec une forte gêne stérique mais pas dans celui des petites molécules telles que le thiophène par exemple. La structure des feuillets est alors un paramètre important de la performance catalytique.

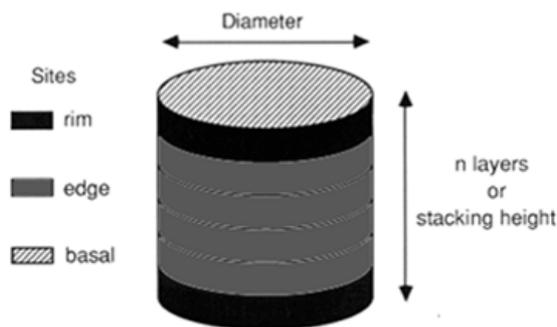


Figure 10. Modèle « Rim-Edge » reproduit d'après [12].

L'association des promoteurs tels que le cobalt ou le nickel et le molybdène ou le tungstène permet d'améliorer les performances catalytiques.

Actuellement, pour décrire l'effet de promotion, de nombreux auteurs utilisent le modèle de Topsoe (Fig. 11) selon lequel les structures Co-Mo(W)-S et Ni-Mo(W)-S seraient

responsables de l'activité catalytique des catalyseurs promus [14, 15]. Parmi les structures Co-Mo(W)-S, deux types de phase seraient distingués:

- ❖ Type I (Co-Mo(W)-S I) considérée comme moins active et prédominante pour les plus faibles températures de sulfuration et caractérisée par un faible empilement,
- ❖ Type II (Co-Mo(W)-S II), prédominante pour les températures de sulfuration plus élevées, reconnue comme plus active, qui se présenterait sous forme de feuillets de MoS₂ (WS₂) très empilés et présentant de faibles interactions avec le support (liaisons de type van der Waals).

D'après plusieurs auteurs [8, 15-18], la structure de type I serait liée au support par des liaisons Mo(W)-O-Al et elle recouvrirait de façon bidimensionnelle la surface alors que les structures du type II s'empileraient les unes sur les autres. Les liaisons avec le support seraient moins nombreuses, et l'empilement des feuillets de type MoS₂ (WS₂) permettrait ainsi une meilleure accessibilité aux sites actifs.

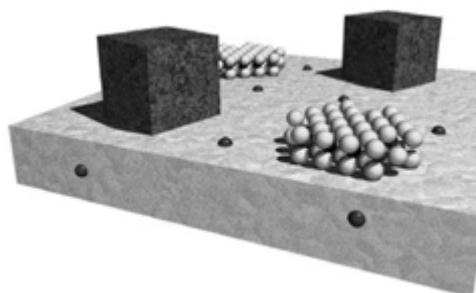


Figure 11. Modèle de la phase mixte CoMoS (NiWS) reproduit d'après [15].

La forme des feuillets peut être déterminée, entre autres, par microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope: STM) [11, 18-21]. La forme des feuillets va du triangle à l'hexagone en fonction des conditions de synthèses, des conditions thermodynamiques et de la phase soumise à la sulfuration (non-promue ou promue).

D'après Kibsgaard et al. [19], qui ont proposé des modèles structuraux de MoS₂, CuMoS, NiMoS, CoMoS et FeMoS (Fig. 12), la morphologie serait contrôlée par la tendance des atomes dopants à s'incorporer uniquement sur les bords (-1,0,1,0) S – S.

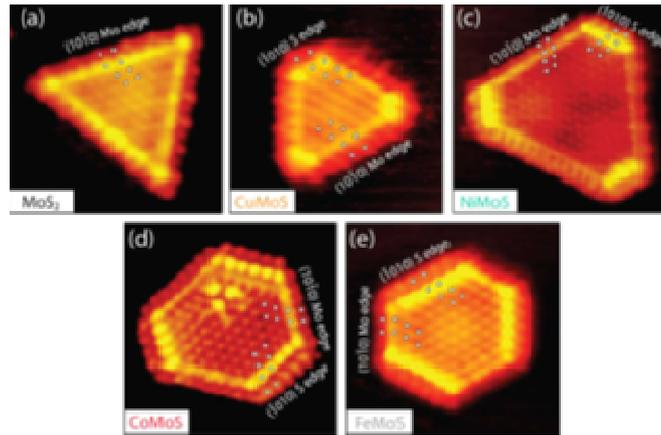


Figure 12. Images STM pour les catalyseurs MoS_2 , CuMoS , NiMoS , CoMoS et FeMoS reproduites d'après [19].

Raybaud [22], sur la base du modèle de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory), a décrit les structures des phases MoS_2 , CoMoS et NiMoS (Fig. 13) en conditions HDS. En fonction du promoteur utilisé (Co ou Ni) la structure de la phase sulfure serait modifiée.

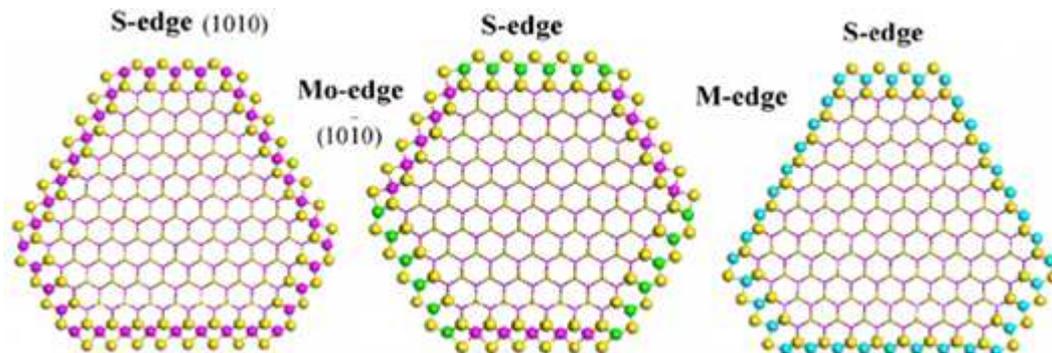


Figure 13. Structures de phases sulfures dans les conditions d'HDS : à gauche: phase MoS_2 , au milieu: phase CoMoS , à droite: phase NiMoS (S: jaune, Mo: violet, Co: vert, Ni: bleu) reproduit d'après [22].

Lorsque les atomes du promoteur sont incorporés sur les bords, l'un des bords est énergétiquement préféré à l'autre en raison de la différence d'environnement chimique. Les études des catalyseurs à base de molybdène ont montré que le nickel est préférablement situé sur le bord Mo et le cobalt sur le bord S [23, 24]. D'après Sun et al. [24] la même approche peut être utilisée pour les catalyseurs à base de tungstène.

D'après la littérature [25-27], l'effet du promoteur est plus important en HDS qu'en hydrogénation grâce à l'amélioration du taux de coupure des liaisons C – S. Prenons l'exemple de la phase NiW, qui est la phase retenue dans le cadre de cette thèse. La littérature décrit souvent l'influence du nickel [11, 28-30]. La présence du nickel permettrait une meilleure réductibilité et par conséquent une meilleure sulfuration du tungstène. La sulfuration du tungstène a lieu à des températures plus élevées que la sulfuration du nickel et conduit à la formation des feuillets WS₂ [30-32]. Les étapes de sulfuration et de formation de la phase active NiWS sont illustrées sur la Figure 14 [30]. Deux voies sont indiquées, la sulfuration s'effectuant dans un mélange gazeux 10% H₂S dans l'hydrogène, sous pression atmosphérique et à 15 bars. A basse température de sulfuration (~300°C), la phase active est constituée de petites particules NiS adsorbées sur une phase oxyde ou oxysulfure (NiS-WO_xS_y) qui est considérée comme précurseur de la phase NiWS. Après sulfuration à 400°C et 1 bar, une partie de la phase NiS-WO_xS_y est convertie en NiWS. Au cours de cette transformation, les particules NiS sont redispersées sur les bords de la phase WS₂. La sulfuration complète à pression atmosphérique exige des températures élevées et est accompagnée de la perte de dispersion de WS₂. Lorsque le catalyseur est sulfuré à une pression élevée, la formation de WS₂ est totale à 400°C.

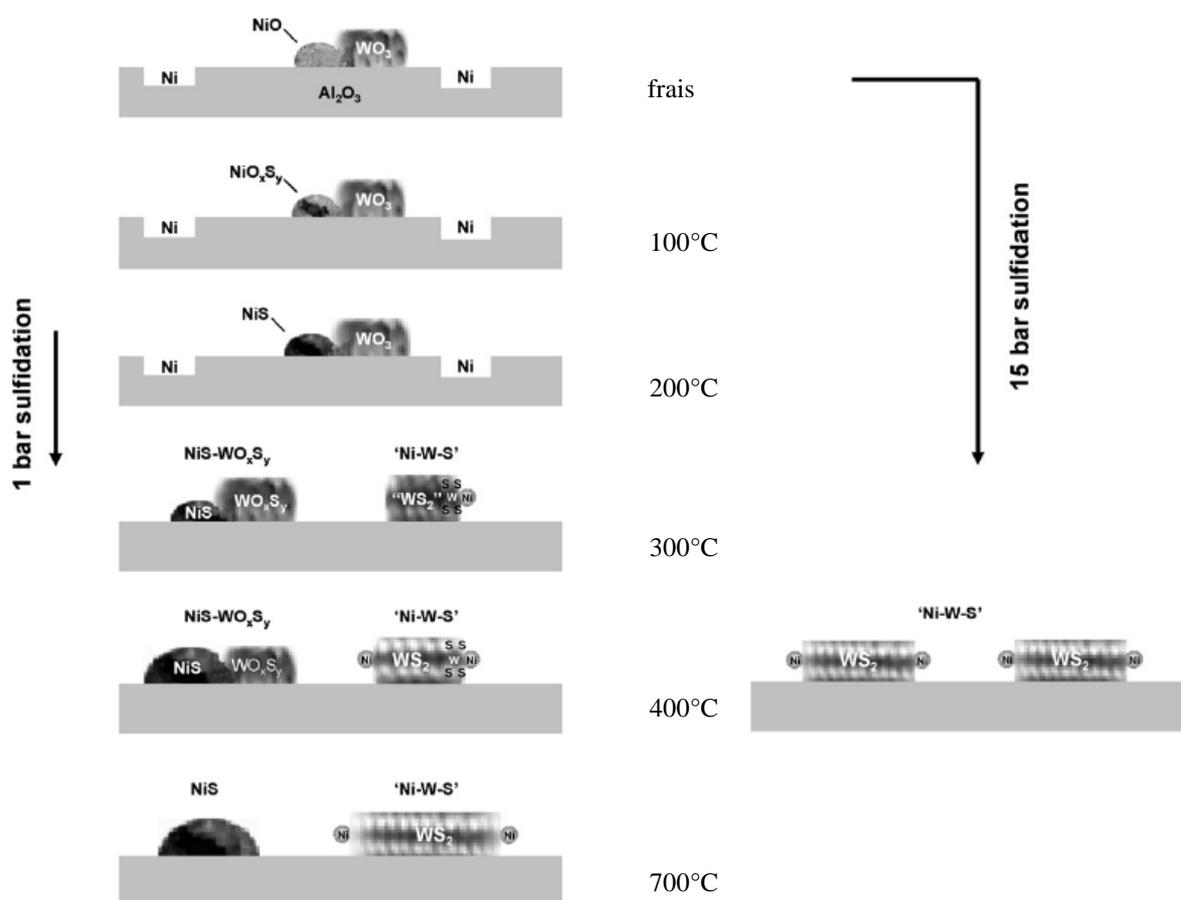


Figure 14. Représentation schématique de la sulfuration du catalyseur NiW sur alumine d'après [30].

2.2.2. Méthodes de préparation des catalyseurs conventionnels

On peut distinguer deux types d'imprégnation :

- ❖ L'imprégnation à sec qui consiste à mouiller le support avec un volume de solution contenant les précurseurs égal au volume poreux. C'est la méthode d'imprégnation classiquement utilisée à l'échelle industrielle.

- ❖ L'imprégnation en excès qui consiste à immerger le support dans un grand volume de solution, sous agitation, afin d'améliorer les échanges entre la solution et la surface du support et la diffusion des espèces dans les pores du support. Un équilibre s'établit alors progressivement entre la concentration des espèces déposées sur la surface et des espèces présentes dans la solution. Cependant, cette méthode ne permet pas de contrôler la quantité exacte de sel déposé.

La Figure 15 présente le schéma de la préparation classique d'un catalyseur. L'étape de maturation permet aux précurseurs de diffuser à l'intérieur des pores du support. Les solides

obtenus sont ensuite séchés afin d'éliminer le solvant puis ils sont éventuellement calcinés pour éliminer des contre-ions. La phase active est obtenue après la sulfuration du catalyseur sous forme oxyde.

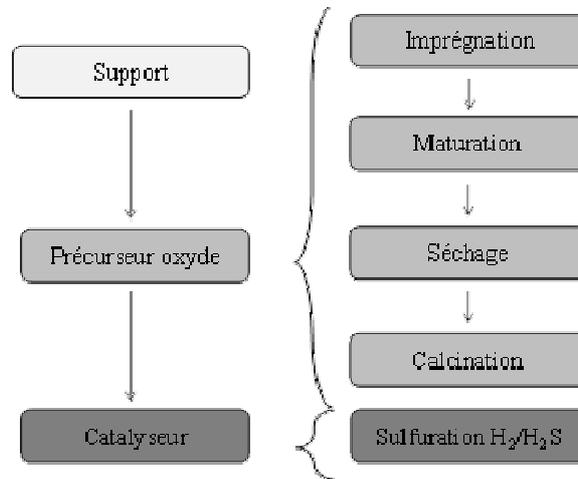


Figure 15. Le schéma de la préparation d'un catalyseur.

2.3. Mécanismes des réactions d'hydrotraitement

Dans l'unité de prétraitement on observe simultanément plusieurs réactions comme l'hydrogénation, l'hydrodésulfuration ou l'hydrodézotation. Ces mécanismes sont complexes et se composent de différentes étapes.

2.3.1. Mécanismes d'hydrodésulfuration

L'élimination des composés soufrés est relativement plus facile que l'élimination des composés azotés [33]. Ces réactions sont mises en œuvre grâce à la présence des sites hydro-déshydrogénants apportés par les sulfures métalliques.

En général, la désulfuration peut se faire selon deux voies:

- ❖ Une voie de désulfuration directe (DDS) ou d'hydrogénolyse,
- ❖ Une voie dite « hydrogénante » : l'hydrogénation (HYD) puis la désulfuration [8, 34, 35].

A titre d'exemple, un schéma réactionnel d'HDS du thiophène reprenant deux voies parallèles est reporté Figure 16. On y observe :

- ❖ désulfuration du thiophène en butadiène et butènes,
- ❖ hydrogénation (HYD) du thiophène en tetrahydrothiophène.

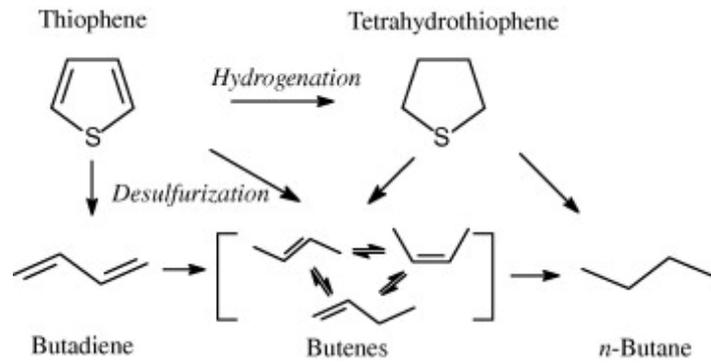


Figure 16. Schéma des réactions HDS du thiophène d'après [36].

Cependant, selon Wang et al. [36] la désulfuration du thiophène est directe. D'autres auteurs [37, 38] proposent encore que l'hydrogénolyse partielle en dihydrothiophène soit nécessaire. Les réactions secondaires permettent d'hydrogéner le butadiène et les butènes en éliminant en même temps le soufre du tétrahydrothiophène sous forme H_2S .

La réaction d'HDS du DBT suit également préférentiellement la voie de la désulfuration directe [8]. La substitution par des groupements alkyls influence l'HDS du DBT en:

- ❖ réduisant la réactivité en HDS,
- ❖ changeant le ratio entre deux voies (DDS et HYD).

Plusieurs études ont montré des différences importantes entre les réactivités relatives des différents composés sulfurés de type benzothiophène [8, 39-42]. La Figure 17 présente différents composés sulfurés et leurs réactivités relatives en fonction de leur point d'ébullition.

Il semble clair que les benzothiophènes et leurs dérivés alkyls peuvent être désulfurés plus facilement que le DBT et ses composés alkyls. Parmi les isomères du DBT alkyle, les composés contenant les groupements alkyls proches de l'atome du soufre, nommés β -DBT (ex.4-MDBT, 4,6-DMSBT, 4,6-MEDBT), sont moins réactifs et plus difficiles à désulfurer [8, 43, 44]. Les structures du DBT et des dérivés alkyls sont représentées sur la Figure 18.

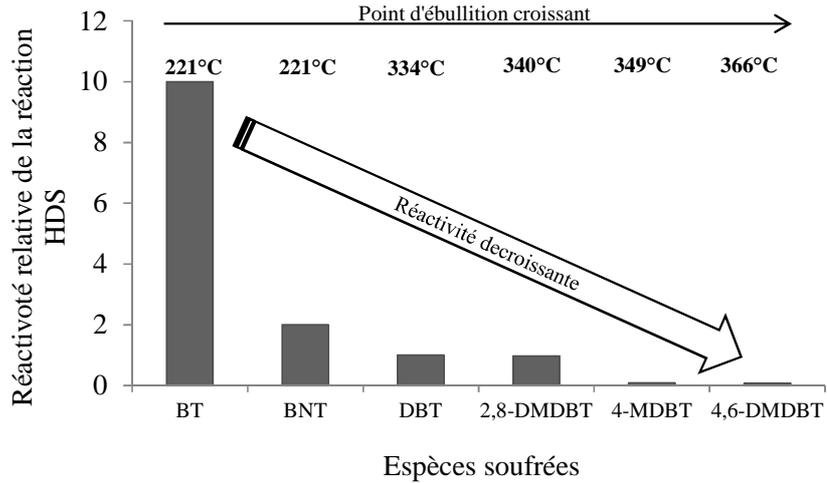


Figure 17. Réactivité de différents composés sulfurés et leurs points d'ébullition en fonction de composés présents dans le diesel, (catalyseur CoMo/Al₂O₃, T = 350°C, P = 10MPa) [8, 43].

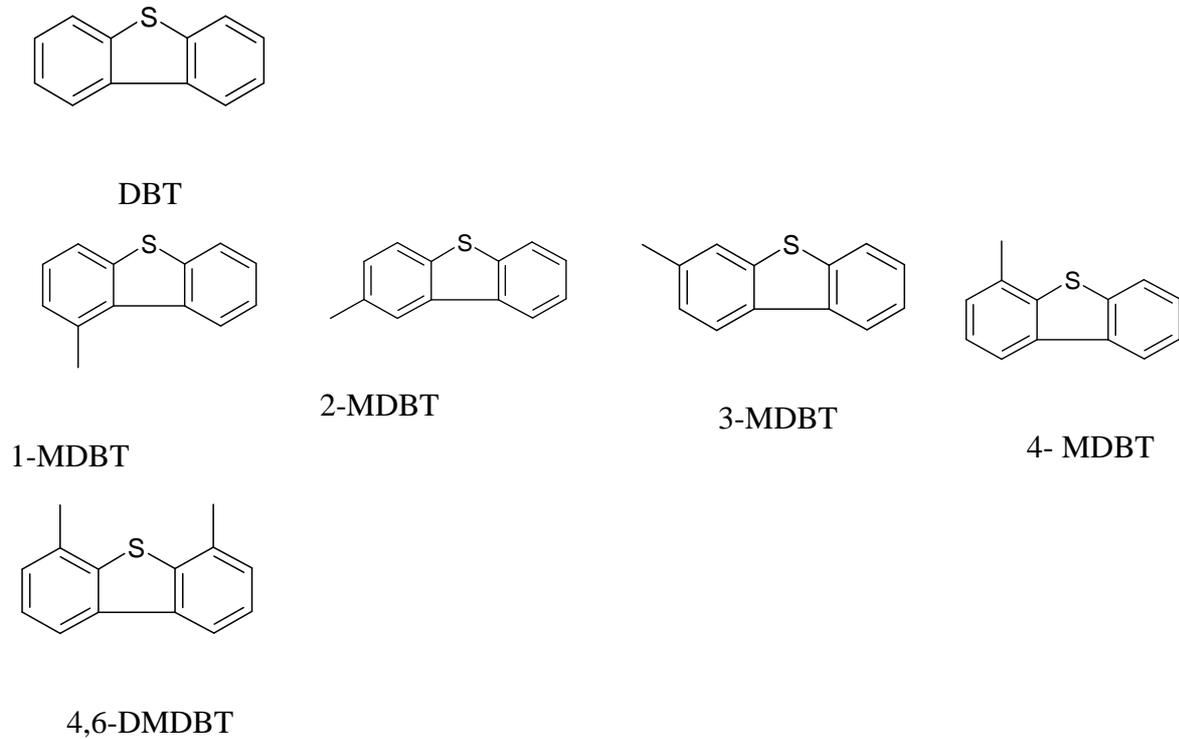


Figure 18. Structures dibenzothiophéniques [44].

La voie hydrogénante devient prédominante après l'introduction des groupements alkyls dans les positions 4 et 6 dans le DBT [35, 40, 45] car selon les travaux de Stanislaus [8] et les travaux de Pérot [46] ou encore Michaud et al. [47], la voie DDS est sévèrement inhibée alors que la voie HYD est peu influencée par la présence des groupes alkyls dans les positions 4 et 6 (Fig. 19).

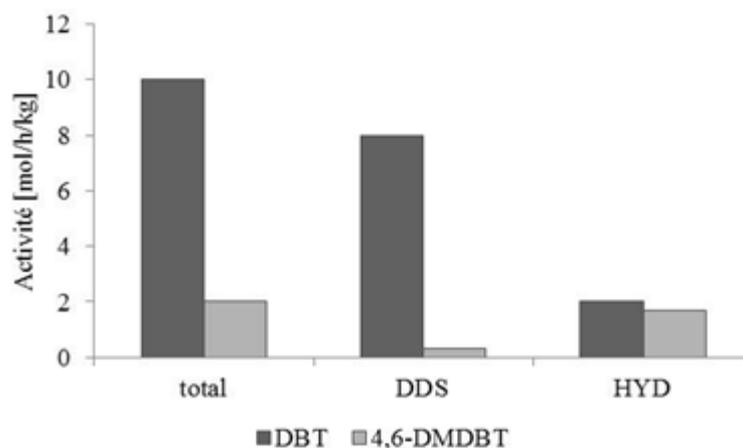


Figure 19. HDS du DBT et du 4,6-DMDBT sur le catalyseur sulfuré NiMo/Al₂O₃. Les voies DDS et HYD [8, 46, 47].

Sur les catalyseurs conventionnels CoMo et NiMo, supportés sur alumine, le 4,6-DMDBT est rapporté 4 à 10 fois moins réactif que le DBT [8, 40, 43, 48]. Par ailleurs, la taille des groupements alkyls dans les positions 4 et 6, situés dans le voisinage de l'atome du soufre influence significativement la réactivité des DBT alkyls [8]. Ainsi, la conversion du 4,6-DiPrDBT (4,6-diisopropyldibenzothiophène) est environ 7 fois plus faible que celle du 4,6-DMDBT. La faible réactivité des dibenzothiophènes serait due à la gêne stérique empêchant l'interaction entre l'atome du soufre et le site actif du catalyseur.

L'effet de la gêne stérique dans les β -DBT est encore largement discuté dans la littérature, au travers de deux courants de pensée différents. Selon certains auteurs [40, 43-45, 49], cette gêne stérique retarde l'adsorption des β -DBT sur la surface des catalyseurs. Ainsi, l'étape limitant la vitesse (RDS – rate determining step) de désulfuration serait l'adsorption. Selon l'opinion alternative, cette gêne stérique ralentirait la coupure de la liaison C-S [27].

Selon Bataille et al. [27] et Pérot [46] les groupes alkyle du 4,6-DMDBT ne jouent pas un rôle important pour la réactivité de la molécule dans la voie HYD et la différence entre les réactivités du DBT et du 4,6-DMDBT provient essentiellement de l'effet sélectif de la promotion dans la voie DDS. Les études de l'HDS du DBT sur un catalyseur promu par du cobalt et non-promu Mo/Al₂O₃ semblent montrer que l'effet positif sur la voie DDS est plus important que sur la voie HYD [46]. Pour le 4,6-DMDBT, l'effet de promotion sur la voie DDS ne paraît pas significatif, et sur la voie HYD il paraît pratiquement similaire à celle du DBT.

Les mécanismes d'HDS du DBT et du 4,6-DMDBT sont rapportés sur les Figures 20 et 21.

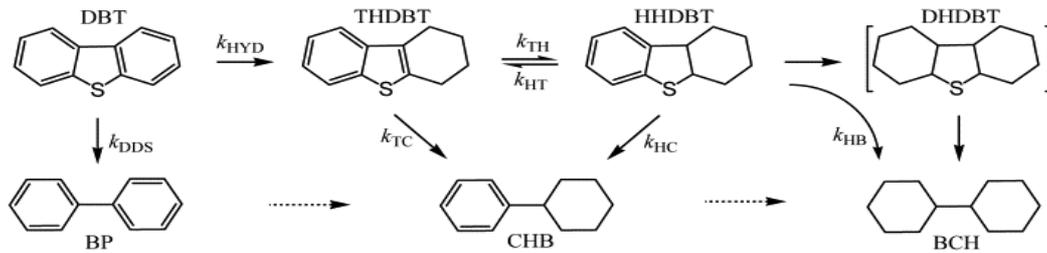


Figure 20. Mécanisme d'HDS du DBT [50].

Wang et al. [50] ont observé cinq produits d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (Fig. 20): le biphenyle (BP), le 1,2,3,4-tetrahydro-dibenzothiophène (THDBT), le 4a,9b-cis-1,2,3,4,4a,9b-hexahydro-dibenzothiophène (HHDBT), le cyclohexylbenzène (CHB) et le bicyclohexyl (BCH). Ces produits peuvent être formés selon deux voies réactionnelles, comme mentionnées précédemment (la désulfuration directe DDS et l'hydrogénation HYD). Dans la voie de désulfuration, les liaisons C – S sont clivées par hydrogénéolyse ou par élimination en donnant comme produit le biphenyle. Dans la voie d'hydrogénation, la molécule est d'abord hydrogénée en tétrahydro- (TH-), hexahydro (HH-) et dodecahydro (DH-) intermédiaires, puis l'atome de soufre est éliminé conduisant à la formation du cyclohexylbenzène (CHB) et du bicyclohexyl (BCH).

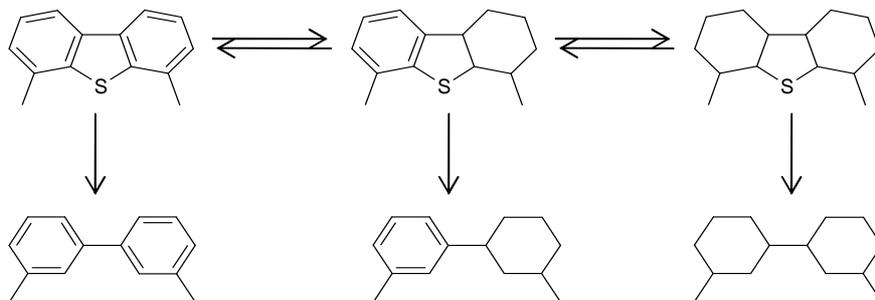


Figure 21. Chaîne de réactions HDS du 4,6-DMDBT [51].

2.3.2. Mécanismes d'hydrodésazotation

A la différence de la réaction d'HDS, la réaction d'HDN est toujours effectuée via l'étape d'hydrogénation du composé azoté hétérocyclique. L'HDN exige des températures et une pression partielle d'hydrogène plus élevées que l'HDS. De fait, parmi les produits

d'HDN on trouve plus de molécules hydrogénées que dans le cas des molécules soufrées soumises à l'HDS.

En général, les réactions d'HDN se font en 3 étapes:

- ❖ hydrogénation du cycle contenant l'azote,
- ❖ rupture d'une des liaisons C-N et la formation d'une amine intermédiaire,
- ❖ hydrogénéolyse de l'amine et formation de l'hydrocarbure et d'ammoniac.

Par exemple, Hiadjilozou et al. [52] proposent le schéma réactionnel d'hydrodézazotation de la pyridine présenté sur la Figure 22.

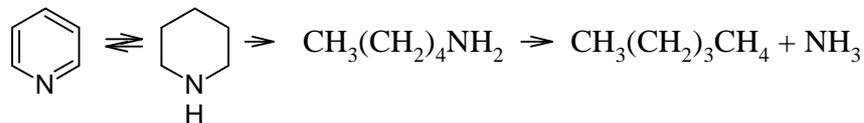
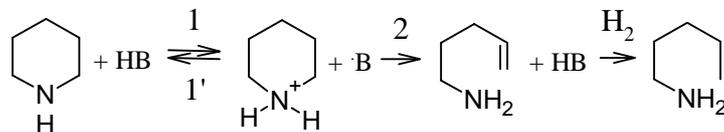


Figure 22. Schéma réactionnel d'hydrodézazotation de la pyridine [52].

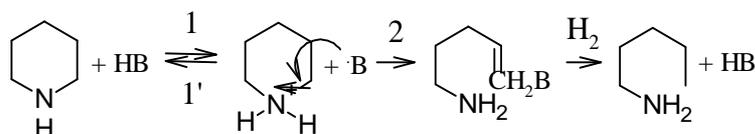
La molécule de pyridine est saturée, puis la pipéridine formée est hydrogénée en donnant la n-pentylamine. Des réactions d'hydrogénéolyse de la n-pentylamine mènent à la formation de pentane et d'ammoniac.

Deux mécanismes d'ouverture du cycle pipéridine peuvent expliquer ce schéma réactionnel [52, 53]:

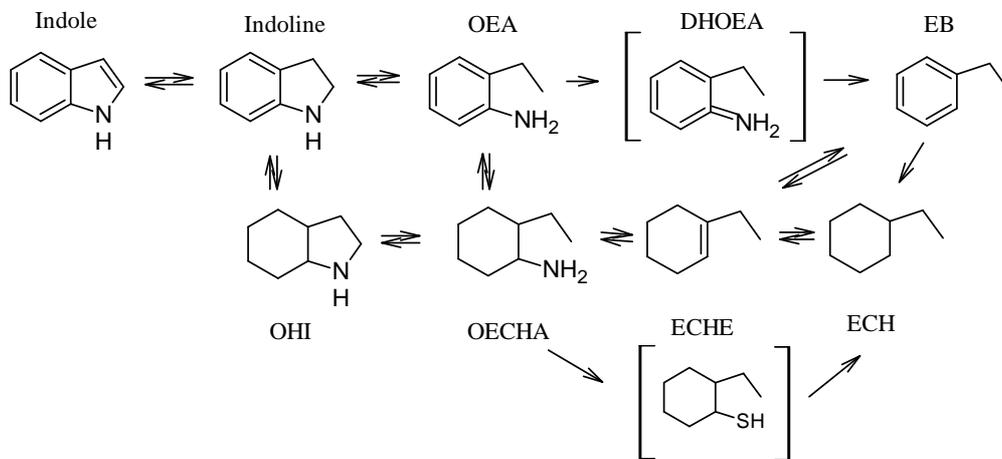
- ❖ suivant la réaction d'élimination E₂ (où B est une base):



- ❖ selon la réaction de substitution S_N2:



Dans le cas d'une molécule plus complexe comme l'indole, le schéma d'hydrodézotation est présenté par Bunch et al. [54] (Fig. 23). Ils proposent deux voies majeures d'hydrodézotation de l'indole qui conduisent à la formation de l'éthylcyclohexane (ECH) et de l'éthylbenzène (EB). Une voie est réalisée via l'hydrogénolyse de l'indoline en o-ethylaniline (OEA) et l'autre via l'hydrogénation de l'indoline en octahydro-indole. Une voie secondaire prend en compte la transformation de o-ethylcyclohexylamine (OECHA) en ethylcyclohexène (ECHE) qui est une réaction de substitution nucléophile. La distribution des produits dépend fortement de la température et de la concentration en hydrogène sulfuré. La présence d'H₂S améliore les réactions d'hydrogénolyse et inhibe les réactions d'hydrogénation.



OEA : o-ethylaniline

DHOEA : dihydro-o-ethylaniline

EB : éthylbenzène

OHI : octahydro-indole

OECHA : o-ethylcyclohexylamine (isomères cis et trans)

ECHE : éthylcyclohexène

ECH : éthylcyclohexane

Figure 23. Modèle de l'hydrodézotation de l'indole [54].

Enfin, les vitesses des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse sont limitées par la présence d'ammoniac et des produits intermédiaires contenant de l'azote, car ils s'adsorbent aisément sur les catalyseurs sulfurés.

2.3.3. Les effets d'inhibition

Au cours des réactions d'hydrotraitement et prétraitement, plusieurs effets d'inhibition peuvent survenir notamment l'inhibition par l'hydrogène sulfuré, les composés azotés ou par les composés aromatiques [8] (ce dernier cas ne sera pas abordé ici).

2.3.3.1. Effet d'H₂S

Plusieurs auteurs [8, 9, 55-57] ont étudié l'effet de la présence d'H₂S sur l'HDS.

L'effet inhibiteur d'H₂S sur l'HDS du DBT et de ses dérivés alkyls a été étudié pour plusieurs catalyseurs en concluant que :

- ❖ l'effet inhibiteur n'est pas identique pour la voie DDS et HYD. H₂S est un inhibiteur fort lors de la désulfuration directe mais il a un effet mineur lors de la désulfuration suivant une voie hydrogénante [27, 34, 41, 58],

- ❖ la sensibilité à la présence d'H₂S est différente pour chaque catalyseur. Certains auteurs suggèrent qu'une formulation NiMo/Al₂O₃ serait plus sensible qu'une formulation CoMo/Al₂O₃ [40, 41],

- ❖ l'effet inhibiteur d'H₂S est moins prononcé pour les composés réfractaires à la désulfuration comme 4,6-DMDBT que pour le DBT [8, 27, 34, 59].

- ❖ la pression partielle d'H₂S a une influence importante sur l'empoisonnement des catalyseurs [59]. Mais une pression partielle suffisamment élevée doit être appliquée pour maintenir l'état sulfuré du catalyseur [8, 60].

En général, c'est l'adsorption d'H₂S sur les sites actifs du catalyseur en concurrence avec celle des réactifs qui est proposée pour expliquer l'inhibition de l'HDS par H₂S [8].

2.3.3.2. Effet des composés azotés sur l'HDS

Plusieurs études montrent l'effet inhibiteur de la présence des composés azotés [9, 40, 61, 62]. Dans le cas de l'hydrotraitement et du prétraitement, les composés contenant de l'azote sont les poisons les plus courants en raison de leur forte adsorption sur les sites catalytiques. L'élimination de l'azote est réalisée par une voie similaire à celle de l'HDS exigeant une étape de pré-hydrogénation avant l'élimination de l'hétéroatome. Ainsi, les

molécules azotées sont en compétition avec le 4,6-DMDBT, notamment lors de l'adsorption sur les sites actifs de la surface du catalyseur. Les espèces azotées étant basiques, elles sont plus facilement adsorbées sur la surface du catalyseur, inhibant ainsi l'HDS des molécules soufrées réfractaires.

3. Pourquoi ajouter de l'acidité dans les catalyseurs d'hydrotraitement ?

La catalyse acido-basique intervient très souvent dans le domaine de la pétrochimie [4]. Ainsi, l'isomérisation des groupes alkyle présents sur les composés soufrés pourrait diminuer la gêne stérique (en les éloignant de l'atome de soufre) et améliorer la réactivité des molécules réfractaires lors de la voie DDS. La présence d'une fonction acide qui permettrait les réactions d'isomérisation serait alors bénéfique [8, 46, 47]. Dans ce paragraphe nous présenterons brièvement les théories de l'acido-basicité et certaines méthodes de caractérisation de l'acidité. Nous expliquerons quels éléments générant de l'acidité nous intéressent et nous montrerons, sur plusieurs exemples, leur utilité potentielle dans les procédés d'hydrotraitement.

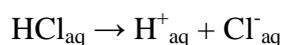
3.1. Théories de l'acido-basicité

Actuellement, les théories courantes expliquant l'acido-basicité sont basées sur:

- ❖ la théorie d'Arrhénius et de Brønsted-Lowry (la dissociation électrolytique des molécules protiques dans un solvant),
- ❖ la théorie de Lewis et la théorie électronique combinée avec la chimie quantique (comme par exemple l'approche moderne du principe *Hard and Soft Acids and Bases* de Pearson).

3.1.1. Théorie d'Arrhénius

Selon Arrhénius, les acides sont des composés formant l'ion hydronium H^+ lors de leur dissolution dans l'eau, comme l'acide chlorhydrique:



et les bases, des composés qui forment l'ion hydroxyle OH^- comme l'hydroxyde de potassium:



Cette théorie ne rend pas compte de l'acido-basicité des composés comme SO_3 , CO_2 , NH_3 ou encore des composés anhydres ni des réactions dans des milieux non-aqueux.

3.1.2. Théorie de Brønsted-Lowry

La théorie de Brønsted-Lowry propose une approche plus générale que celle proposée par Arrhénius. Dans cette théorie, la réaction acide-base est définie comme un transfert de proton de l'acide vers la base. Un acide est un donneur de proton et une base un accepteur de ce proton. Dans ce cas, les composés qui n'ont pas été pris en compte par la théorie d'Arrhenius le sont dans le modèle de Brønsted-Lowry. Un composé comme NH_3 est alors une base. En revanche, les composés ne contenant pas d'hydrogène comme CO_2 , SO_3 sont toujours exclus du classement. Brønsted et Lowry prennent également en considération des solvants non-aqueux. Ils distinguent trois types de solvants:

- ❖ Les solvants protiques, ayant simultanément un caractère protogène (donneur des protons) et protophile (accepteur des protons) ex. l'eau, les alcools, les acides carboxyliques,
- ❖ Les solvants protophiles, ex. les éthers,
- ❖ Les solvants aprotiques qui n'ont pas de caractère protophile ni protogène, ex. le benzène, le chloroforme.

3.1.3. Théorie de Lewis

Selon Lewis, un acide est une espèce accepteur de doublets d'électrons. Une base est une espèce donneur de doublets d'électrons. Ceci implique que les acides présentent des atomes déficitaires en électrons (sous couche électronique incomplète) et les bases des atomes possédant des paires libres. A titre d'exemple, les cations des métaux de transition comme Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Nb^{5+} ou W^{6+} sont des acides de Lewis (sous couche « d » incomplète). Les molécules comme H_2O , NH_3 ou CO sont des bases de Lewis (doublets libres sur les atomes O, N ou C).

Complété par la théorie électronique de Pearson, le modèle de Lewis rend bien compte de la formation de la liaison chimique dans les complexes, comme réaction entre un acide et une base. Al^{3+} réagit avec H_2O pour former l'ion $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$, Co^{3+} réagit avec NH_3 pour former l'hexaamminocobalt (III) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Le défaut du modèle de Lewis est le classement difficile des espèces selon leur force. Pearson a complété le modèle en introduisant la notion de dureté η appréciée pour les atomes (ou les ions) à partir de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique $\eta = \frac{1}{2} (E_I - A_e)$. Pour les molécules, les orbitales frontières HOMO et LUMO sont utilisées et $\eta = \frac{1}{2} (E_{LUMO} - E_{HOMO})$. Ainsi une espèce sera-t-elle d'autant plus dure que l'écart entre ses états occupés et ses états vacants sera grand. Le modèle propose que la liaison est d'autant plus forte (covalente) que les duretés de l'acide et de la base sont similaires : dur-dur ou mou-mou (modèle Hard and Soft Acidity). Si les partenaires ont des duretés trop éloignées alors la liaison présentera un fort caractère ionique. Ces classements peuvent également être reliés au pouvoir polarisant (acides) ou à la polarisabilité (bases) des espèces considérées. Un acide dur est une espèce fortement polarisante (c'est-à-dire créant dans son voisinage un champ électronique fort). Une base dure est une espèce fortement polarisable (dont le voisinage électronique externe est facilement déformé par un champ électrique externe). La dureté peut également être reliée au pouvoir oxydo-réducteur des espèces. Un acide est une espèce oxydante (ex. Mn^{7+} comme dans MnO_4^-) et une base une espèce réductrice (comme I^- par exemple).

Le modèle de Lewis permet, entre autres, de rendre compte des réactions de polycondensation comme la formation des polysilicates, polyaluminates, polymolybdates et plus généralement des hydroxydes.

3.2. La caractérisation des sites acides à la surface des catalyseurs

Les sites acides jouent un rôle important dans les procédés catalytiques. On peut distinguer deux types de sites acides:

- ❖ Les sites de Brønsted – les ions H^+ situés à la surface. Les groupes OH superficiels peuvent être la source de ces sites,
- ❖ Les sites de Lewis – les centres métalliques, étant sous forme cationique, qui sont des accepteurs d'électrons.

L'étude des sites acides présents à la surface des oxydes a été très développée, en raison de l'utilisation de nombreux catalyseurs sous forme oxyde. Le type de sites acides peut être déterminé par spectroscopie Infra-Rouge à l'aide de molécules sondes comme la pyridine ou la lutidine [63-65]. La force des sites acides est le plus souvent évaluée par adsorption de

molécules sondes basiques (CO, molécules azotées). Les données obtenues dépendent de la nature de la molécule sonde. Lercher et al. [66] ont résumé les critères les plus importants du choix des molécules sonde:

- ❖ le spectre IR de la molécule sonde adsorbée doit permettre de distinguer entre l'adsorption sur les sites acides protoniques (Brønsted) ou aprotiques (Lewis). Les différences entre les spectres IR des molécules adsorbées sur les sites de type Brønsted et Lewis doivent être facilement observables comme par exemple pour l'ammoniac ou la pyridine.

- ❖ une molécule sonde doit permettre de différencier les sites acides du même type mais de force différente.

- ❖ la taille d'une molécule sonde doit être comparable à la taille des réactifs afin de déterminer la concentration des sites acides disponibles pendant une réaction particulière.

Les molécules sondes le plus souvent utilisées sont l'ammoniac, la pyridine et les pyridines substituées, les nitriles, le benzène et les benzènes substitués et le monoxyde du carbone. Il existe aussi d'autres molécules sondes moins fréquemment utilisées comme les cétones, les aldéhydes ou les éthers [63, 66].

3.3. Acidité et hydrotraitements

Les propriétés acides sont importantes dans les procédés d'hydrotraitement. En fonction de la force des sites acides et des conditions opératoires, on peut favoriser soit les réactions d'isomérisation (pour une acidité moyenne) soit les réactions de craquage (pour une forte acidité) [67]. L'acidité peut être introduite soit par le support comme les zéolithes ou les silices-alumines soit par un élément avec un caractère acide déposé sur le support.

3.3.1. Utilisation des supports classiques acides – zéolithes, silices-alumines amorphes (ASA)

Le silicium en tant que tel n'est pas un élément acide. Il est rarement déposé directement sur la surface du support. Il est éventuellement introduit par le biais de l'utilisation d'hétéropolyanions [68-72]. Cette voie très particulière sera développée plus loin dans ce manuscrit (paragraphe 4). Dans la plupart des cas, le silicium est utilisé sous forme oxyde et introduit dans le support. Les supports les plus acides contenant du silicium sont les zéolithes et les silices-alumines amorphes.

3.3.1.1. Acidité des zéolithes et ASA

Les zéolithes sont des aluminosilicates complexes et cristallins [73, 74] très répandus. Ce sont des composés intéressants grâce à leur très haute surface spécifique et à la possibilité de modifier leurs structures par l'introduction de différents éléments [74-76]. Les composantes structurales des zéolithes sont des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ qui forment des séries de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. La charge de ces tétraèdres peut être compensée par la présence des cations. Si ce cation est un proton H^+ , un groupe hydroxyle avec le caractère acide de type Brønsted Si-(OH)-Al est formé (Fig. 25) [77-79]. Les zéolithes ont des structures bien définies, avec des angles et des longueurs des liaisons Si-(OH)-Al connues comme le montre la Figure 24.

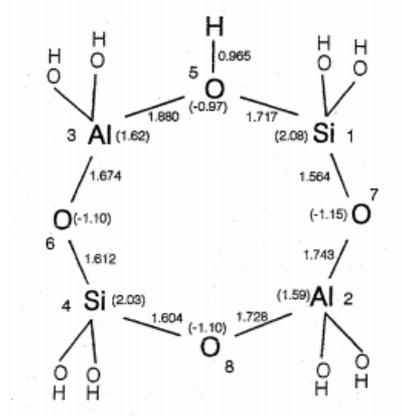


Figure 24. Description d'un site acide dans une zéolithe reproduit d'après [80].

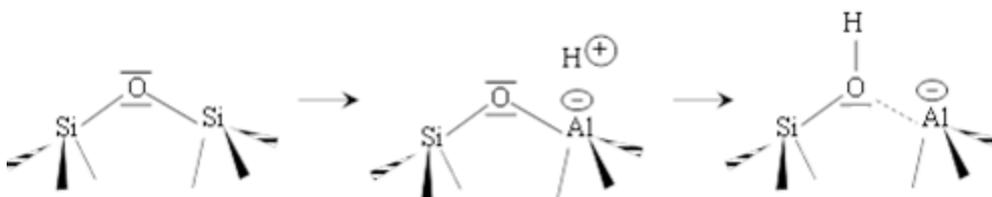


Figure 25. Formation du site acide de type Brønsted dans une structure zéolithique.

Dans une zéolithe, les sites acides de type Lewis peuvent coexister avec les sites de type Brønsted. Leur densité dépend des conditions de synthèse. La calcination à haute température ($>500^\circ\text{C}$) conduit à la dégradation des sites acides de Brønsted. L'eau est éliminée et les sites acides de Lewis sont formés [79] (Fig. 26).

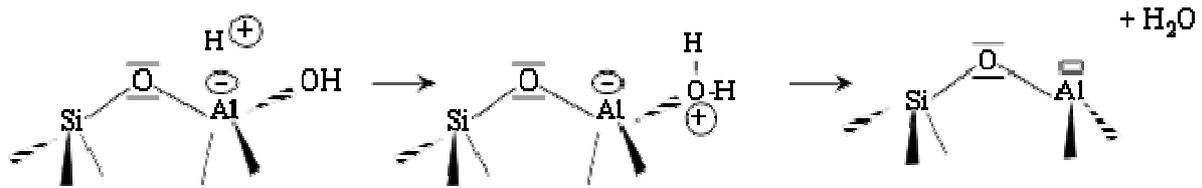


Figure 26. Formation du site acide de type Lewis dans une zéolithe après une calcination à haute température.

La silice est aussi souvent combinée avec l'alumine pour donner un support $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [81-83]. La silice-alumine amorphe (ASA) est souvent utilisée en tant que support dans les catalyseurs d'hydrotraitement [84, 85] et possédant un caractère acide moins fort que celui d'une zéolithe. Par ailleurs, les silices alumines amorphes n'ont pas de structures bien définies avec des angles et des longueurs de liaisons bien connues comme pour des zéolithes. La genèse de l'acidité des silices-alumines amorphes n'est pas unanimement confirmée. D'après Hensen et al. [86], l'acidité de Brønsted proviendrait de Al^{3+} tétraédrique dans le réseau de silice comme dans les zéolithes (Fig. 27a) et la différence de la force d'acidité proviendrait de la densité des sites acides. Cependant, d'après les travaux de Leydier et al. [87] et Crépeau et al. [88] les sites acides seraient des silanols « pseudo-pontants » contenant un atome Al et un atome Si (Fig. 27b) ou deux atomes Si (Fig. 27c). La question sur la genèse de l'acidité dans des silices-alumines amorphes reste ouverte.

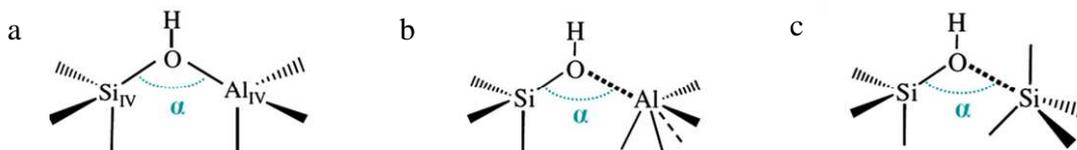


Figure 27. Description des sites acides potentiels dans les silices-alumines amorphes : (a) groupement $\text{Si}-(\text{OH})-\text{Al}$ (b) silanols « pseudo-pontants » contenant un atome Al et un atome Si (c) silanols « pseudo-pontants » avec deux atomes Si reproduit d'après [87].

Citons également les travaux de Bonelli et al. [89], qui ont étudié les silicates contenant de l'alumine. Ces solides se sont caractérisés par une faible acidité comme celle retrouvée sur des silices-alumines amorphes. La présence de liaisons de type zéolithe n'a pas été mise en évidence dans ces silicates. Les groupements hydroxyles observés ont été attribués à des liaisons $\text{Si-O-Al}(\text{OH})\text{-O-Si}$.

3.3.1.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement

Plusieurs études ont été effectuées afin de déterminer l'influence de l'acidité apportée par le support sur les réactions d'hydrotraitement. L'acidité peut avoir un effet promoteur sur l'ouverture du cycle. Cela a été montré par une étude de Ferraz et al. [84] sur une série de catalyseurs NiMoS sur trois supports d'acidité différente (alumine, silice alumine et alumine-zéolite Y). Ils ont évalué l'influence de l'acidité du support sur l'activité des catalyseurs NiMoS en hydrogénation et hydrocraquage de la tétraline. La conversion a augmenté avec l'acidité du support.

L'influence de l'acidité du support a été également étudiée sur les réactions d'HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT. On peut citer entre autres les travaux de Sepulveda et al. [67] qui ont préparé des catalyseurs ReS_2 sur des supports d'acidité différente – zéolithes, γ -alumine et silice. Ils ont montré que l'acidité du support a une influence importante sur l'activité d'HDS du thiophène et du 4,6-DMDBT. L'acidité doit être bien choisie car une trop forte acidité, comme celle introduite par les zéolithes, provoque le craquage et diminue l'activité HDS. Notons également les travaux de Breysse et al. [72] selon lesquels les supports avec une acidité de type Brønsted développée peuvent améliorer une activité HDS des composés réfractaires comme le 4,6-DMDBT. Une augmentation de l'activité peut avoir lieu soit en raison d'un effet électronique du support sur la phase active soit suite à l'élimination de la gêne stérique par des réactions d'isomérisation s'effectuant sur les sites acides de Brønsted. L'amélioration de l'hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT est expliquée par sa conversion en un composé plus réactif, obtenu par deméthylation ou par isomérisation [55, 90]. Breysse et al. [55] ont étudié les propriétés des catalyseurs Mo dispersés sur une zéolithe HY (Si/Al = 19). Les catalyseurs déposés sur cette zéolithe ont été plus actifs en HDS du 4,6-DMDBT que les catalyseurs correspondants déposés sur une alumine. Deux raisons ont été invoquées pour expliquer l'efficacité des catalyseurs « acides » : une meilleure dispersion des sulfures de molybdène sur la surface d'une zéolithe par rapport à une alumine et l'amélioration des propriétés hydrogénantes de la phase sulfure lorsque les sites hydrodéshydrogénants sont dans le proche voisinage des sites acides. Dans les travaux de Breysse et al. [91] nous retrouvons également une explication de l'influence de la proximité des sites actifs acides et hydrodéshydrogénants. Selon ces auteurs, sur des catalyseurs à base de sulfures de ruthénium sur une zéolithe, une adsorption des molécules aromatiques sur les sites

acides devrait augmenter une concentration locale des réactifs autour de la phase active et devrait ainsi augmenter la vitesse d'hydrogénation.

L'HDS des espèces soufrées réactives est moins influencée par l'acidité que l'HDS des composés réfractaires. L'acidité est reconnue comme un facteur qui accélère l'HDS en améliorant la désorption de l'H₂S, l'hydrogénation, l'isomérisation des espèces soufrées [92, 93] et l'ouverture de cycles [75]. Cependant les catalyseurs les plus actifs sont les plus inhibés par la présence d'azote. De manière générale, les sites acides sont sensibles aux composés basiques qui peuvent s'y adsorber et désactiver le catalyseur [92]. Comme le précisent Murti et al. [92] qui ont étudié les catalyseurs commerciaux NiMoS/Al₂O₃ et CoMoS/ Al₂O₃, l'inhibition est directement liée à l'acidité des catalyseurs (ramenée en nombre de sites), mais aussi à la force des sites acides, les catalyseurs ayant plus de sites acides forts étant les plus touchés.

En HDN, les sites acides peuvent faciliter la coupure des liaisons C-N sur des molécules même partiellement hydrogénées [94]. Toutefois cette acidité doit être modérée pour éviter l'empoisonnement des sites acides. Peeters et al. [3] ont montré que l'activité hydrogénante et HDN des catalyseurs Pt/silice-alumine augmente avec l'augmentation du nombre de sites acides de Brønsted.

3.3.2. L'introduction de l'acidité par le niobium ou le bore

Dans ce paragraphe nous expliquons l'acidité générée par le niobium et le bore et l'utilisation de ces éléments en catalyse d'hydrotraitement.

3.3.2.1. Le niobium

3.3.2.1.1. Genèse d'acidité

L'oxyde de niobium est reconnu comme un solide acide qui conserve cette acidité même déposé en surface d'un catalyseur. Cette acidité est principalement de type Lewis du fait des défauts en ions oxo O²⁻ à la surface de l'oxyde. De ce fait, la présence d'eau qui se lie avec l'atome Nb (V) au niveau de la lacune oxo génère une acidité de Brønsted du fait du caractère acide de l'eau liée [95]. Par ailleurs, le dépôt d'espèces niobates, hydrolysées en polyniobates ou hydroxyde de niobium, sur le catalyseur laisse présents des groupements hydroxo qui possèdent un caractère acide de Brønsted marqué.

D'après Iizuka et al. [96], la surface de l'oxyde de niobium possède un caractère acide. Après traitement à 100°C la présence des sites acides de type Brønsted a été observée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie Infra-Rouge. Cette technique a également indiqué une diminution progressive de l'abondance des sites acides de Brønsted avec l'augmentation de la température de calcination de 100 à 500°C [96, 97]. Après traitement thermique à 300°C, l'eau a été pratiquement éliminée et la densité de sites de type Lewis a augmenté avec diminution simultanée des sites de Brønsted. Finalement, après traitement à 500°C, les propriétés acides des deux types sont devenues très faibles ce qui a été corrélé avec la cristallisation de l'oxyde. Lebarbier et al. [97], par adsorption de lutidine, ont confirmé l'effet négatif de la température de calcination sur l'acidité de type Brønsted. Ils ont mis en évidence la présence des sites acides faibles après calcination à 550°C.

Abdel-Rehim et al. [98] ont étudié les catalyseurs Nb₂O₅/Al₂O₃. Ils ont noté l'augmentation de la densité des sites acides de type Brønsted avec la densité surfacique en niobium (exprimée en atome de niobium par nm²). Les catalyseurs contenant jusqu'à 2 atomes Nb/nm² ont montré une faible acidité de Brønsted alors qu'une augmentation importante a été observée pour les catalyseurs chargés entre 2 et 6 atomes de Nb/nm².

3.3.2.1.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement

Le niobium peut être utilisé comme dopant des catalyseurs d'hydrotraitement [99, 100], mais aussi seul comme catalyseur sous forme de sulfure de niobium [101, 102] ou comme modifiant des supports [103].

Rocha et al. [104] ont comparé les catalyseurs NiMoS supportés sur Nb₂O₅, Al₂O₃ et Nb₂O₅-Al₂O₃ dans les réactions d'HDS du thiophène et d'HDN du 2,6-diméthylaniline (2,6-DMA). Nb₂O₅-Al₂O₃ a été préparé par imprégnation de l'alumine par le complexe d'oxalatonioabate d'ammonium (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃, le solide ayant ensuite été séché et calciné. L'acidité des supports et la caractérisation de la nature des sites acides ont été étudiées par adsorption de 2,6-diméthylpyridine, de pyridine et de CO suivie par la spectroscopie IR. D'après les résultats de l'adsorption du CO, sur le support Nb₂O₅-Al₂O₃, la phase NiMoS se forme d'une manière préférentielle sur les zones Al₂O₃ non couvertes par l'oxyde de niobium et MoS₂ est plutôt dispersé sur Nb₂O₅. La présence de Nb₂O₅ perturbe l'effet de synergie entre le nickel et le molybdène, ce qui peut être expliqué par des interactions fortes entre Nb₂O₅ et Mo au

détriment de la formation de la phase NiMoS, ce qui conduit à la diminution en activité HDS du thiophène.

Geantet et al. [101] ont préparé des sulfures de niobium non supportés et supportés sur charbon actif et sur alumine en comparaison avec le système Mo-S analogue. Le système Nb-S est complexe. La technique EXAFS permet de distinguer, entre autres, les phases NbS₂, Nb_{1+x}S₂ (ou Nb_{1-y}S) et NbS₃. La phase hexagonale NbS₂ présente des caractéristiques similaires à celles de la phase MoS₂. Par exemple on observe un même arrangement lamellaire de prismes trigonaux [NbS₆] (Nb-Nb = 0.332 nm). La formule générale des sulfures de niobium peut être présentée comme Nb^{+IV}S^{-II}(S₂)^{-II}, avec des paires disulfures (S₂)²⁻. Geantet et al. [101] ont montré que les phases sulfures de niobium ont une meilleure activité en HDS du thiophène que les catalyseurs classiques MoS₂ non-promus, qu'ils soient supportés ou non sur alumine. D'après ces auteurs, ces résultats doivent être liés à l'acidité des catalyseurs. Afin d'étudier l'acidité des sulfures de niobium ils ont utilisé, comme réaction modèle, la conversion de l'isooctane (qui est craqué en isobutène et isobutane) mettant en évidence la présence de sites acides de force moyenne. Selon cette étude, l'acidité des sulfures de niobium est de 2 à 3 fois plus forte que l'acidité des sulfures de molybdène. Par ailleurs, sachant que le clivage des liaisons C-N a lieu sur les sites acides de type Brønsted, et en ayant observé une meilleure conversion sur le système Nb-S que sur Mo-S, Geantet et al. [101] en ont déduit que le système Nb-S possédait une activité de Brønsted plus élevée que celle du système Mo-S. Cette conclusion est confirmée par l'étude de Gaborit et al. [105] selon laquelle la phase NbS₃ apparaît la plus active en HDS de thiophène. Elle est aussi légèrement plus active dans l'HDN du n-pentylamine. Allali et al. [102] ont également observé que, parmi les différentes structures possibles pour les sulfures de niobium, la phase NbS₃ générait une activité supérieure dans les réactions HDS du thiophène.

Cependant, Geantet et al. [101] ont observé qu'une sulfuration significative du niobium déposé sur une alumine ou une silice ne peut être atteinte qu'à des températures de sulfuration élevées (800°C). Dans ces conditions on observe aussi le frittage des sulfures de niobium ce qui diminue leur activité catalytique. Les difficultés rencontrées pour sulfurer le niobium sur un support oxyde peuvent être liées aux interactions fortes générées entre le support et les cations Nb⁵⁺. Afin d'obtenir le sulfure de niobium, deux voies ont été suivies. Dans un premier temps, le support aluminique a été remplacé par le charbon actif (qui se caractérise par de plus faibles interactions avec les espèces déposées). Pour ce catalyseur les conditions

optimales de sulfuration ont été déterminées (400°C pendant 4 heures dans un mélange H₂S (15%)/N₂). Ces conditions sont moins sévères que celles utilisées pour le support oxyde. Dans un deuxième temps, en conservant l'alumine comme support. Des conditions de sulfuration différentes ont été utilisées : le catalyseur Nb/Al₂O₃ a été sulfuré en utilisant du sulfure de carbone CS₂. Les conditions optimales correspondent à une température de sulfuration de 400°C maintenue pendant 10 heures.

Le niobium a été également utilisé comme dopant de la phase active. Gaborit et al. [106] ont dopé les catalyseurs NiMo avec différentes quantités du niobium en utilisant l'oxalate de niobium. Les catalyseurs ont été sulfurés par CS₂ à 450°C pendant 10 heures sous une pression de 40 bars. L'introduction du niobium a eu un effet positif sur la performance des catalyseurs en HDS du DBT et en HYD de la tétraline. La meilleure activité a été atteinte pour une teneur en masse en Nb égale à 5%. L'activité a augmenté de 25% par comparaison avec le catalyseur de départ NiMo. Le niobium était présent sous forme NbS₂ bien dispersé sur la surface du support. Gaborit et al. [105] ont aussi évalué les performances des catalyseurs Nb_xMo_{1-x}S₂ préparés par imprégnation de l'alumine γ par l'heptamolybdate d'ammonium et par l'oxalate de niobium. Le catalyseur Nb_xMo_{1-x}S₂ avec x=0.4 a montré la meilleure activité HDS par rapport au catalyseur NiMo (2% massique de Ni et 9% massiques de Mo). L'étude EXAFS a montré la formation de la phase mixte Nb_xMo_{1-x}S₂. Il a été rapporté que Nb_xMo_{1-x}S₂, tout comme NbS₂, était insensible à la pression partielle en H₂S, ce qui suggérait de bonnes capacités dans la conversion des fractions riches en soufre.

En conclusion, l'acidité des sulfures de niobium semble plus élevée que l'acidité des sulfures de molybdène ce qui peut être bénéfique pour les réactions d'hydrotraitement. Le niobium présente des propriétés acides, qu'il soit sous forme oxyde ou sous forme sulfure, ce qui améliorerait les réactions d'HDS et les réactions de craquage et d'isomérisation.

3.3.2.2. Le bore

3.3.2.2.1. Acidité du bore

L'acidité introduite par le bore, sous forme de sites BO₃ et BO₄ est plus difficile à expliquer. Deux raisons peuvent être évoquées : la présence d'espèces BO(OH)₂ en surface par dépôt d'acide borique B(OH)₃, ou l'insertion de bore en site tétraédrique dans l'alumine conduisant par polarisation des liaisons B-O-Al à un renforcement de l'acidité des groupes hydroxo portés par l'atome voisin du bore.

3.3.2.2.2. Rôle en catalyse d'hydrotraitement

Le bore est surtout utilisé comme additif des supports et il a largement été rapporté que son introduction dans le support améliorerait l'activité catalytique dans les procédés d'hydrotraitement [107-109].

Dubois et al. [107] ont préparé le support des catalyseurs CoMo/B-Al₂O₃ par malaxage de l'acide borique et de la boehmite. La valeur optimale de la concentration en bore pour les réactions HDS et HDN dépend de la température de la réaction : à 360°C cette valeur serait de 1-2% massiques en bore et 2-3% en masse à 380-400°C. Selon Dumeignil et al. [108], la teneur optimale en bore dans les catalyseurs CoMo supportés sur B-Al₂O₃ (l'alumine étant préparée en utilisant la méthode sol-gel) serait égale à 2.7% en masse et correspondrait à la formation d'espèces BO₄ à la surface du support ce qui permettrait d'améliorer l'activité des catalyseurs en HDS. Chen et al. [110] ont déterminé une composition optimale de 4% massiques en B₂O₃ pour des catalyseurs NiMo supportés sur Al₂O₃-B₂O₃ (12% massiques en MoO₃, Ni/W=0.6). Cette composition correspondrait alors à 16 moles de molybdène pour une mole de bore. Le support est préparé en utilisant une solution de nitrate d'ammonium, d'acide borique et d'hydroxyde d'ammonium utilisé comme précipitant.

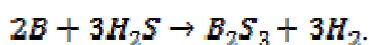
Citons également les travaux de Lecrenay et al. [109] qui ont aussi observé l'influence de B₂O₃ introduit dans l'alumine comme support des catalyseurs CoMo et NiMo. Le support a été préparé par malaxage de boehmite et d'acide borique. L'activité, en hydrodésulfuration du 4,6-DMDBT, des catalyseurs préparés sur des supports contenant du bore, est légèrement plus élevée pour un système CoMo et remarquablement plus élevée pour un système NiMo. L'effet bénéfique de l'introduction du bore sur l'HDS du 4,6-DMDBT a été également rapporté par Torres-Mancera et al. [111] qui ont préparé des catalyseurs CoMo et NiMo sur des supports aluminiques contenant du bore. Ces catalyseurs ont permis de promouvoir des réactions d'isomérisation et d'hydrogénation. Par ailleurs, à 300°C les catalyseurs CoMo/Al₂O₃-B₂O₃ présentent un caractère plus acide que leurs homologues contenant du nickel (NiMo/Al₂O₃-B₂O₃).

Concernant l'HDN, Lewandowski et al. [85] ont montré que l'ajout du bore dans le support aluminique augmente l'acidité (en particulier l'acidité moyenne) du catalyseur NiMo et que l'activité des catalyseurs testés en HDN de la quinolone et du carbazole augmente avec l'augmentation du nombre des sites de faible et moyenne acidité.

Plus rarement, le bore est introduit en post imprégnation. Citons entre autres les travaux de Ferdous et al. [112] qui ont préparé des catalyseurs de type Ni-Mo-B/Al₂O₃ par imprégnation de NiMo/Al₂O₃ avec de l'acide borique. Si l'introduction du bore a peu modifié la surface spécifique (mesurée par BET N₂) du catalyseur pour une teneur en bore comprise entre 0.5 et 1.2% massique, une diminution nette de cette surface est observée quand on introduit plus de 1.7% massique de bore. Par ailleurs, d'après une analyse TPR la présence du bore diminuerait la réductibilité du catalyseur. L'analyse TPD de l'ammoniac a montré que l'addition de 0.5 à 1.2% massique de bore induirait la formation de sites acides forts et que l'introduction de plus grandes quantités de bore induirait la création de sites acides faibles. Une acidité plus élevée des catalyseurs contenant le bore permettrait une augmentation de la conversion des composés azotés (non définis dans la publication). L'activité HDS a été trouvée légèrement inférieure à celle du catalyseur commercial.

Il est également possible de préparer des matériaux métal-bore par réduction des sels de métaux avec NaBH₄ [113]. Les solides amorphes Ni-B, Mo-O-B et Ni-Mo-B ont été préparés par réduction de l'acétate de nickel (Ni(C₂H₃O₂)₂·4H₂O) ou de l'heptamolybdate de l'ammonium (HMA) par NaBH₄, puis précipitation. Des catalyseurs supportés sur SiO₂ ont aussi été préparés. La présence résiduelle de sodium provenant de NaBH₄ n'a pas été mise en évidence. Le catalyseur sulfuré de type Ni-B/SiO₂ était plus actif en HDS du thiophène que son homologue sans bore tandis que le solide sulfuré Mo-O-B/SiO₂ était beaucoup moins actif que son homologue sans bore. Il a aussi été observé que l'activité HDS des catalyseurs de type Ni-Mo-B/SiO₂, pour lesquels le rapport Ni/Mo était supérieur à 0.5, était plus élevée que l'activité des catalyseurs de type NiMo/SiO₂ préparés conventionnellement, toutes choses étant égales par ailleurs.

Dans les conditions de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement, on peut se demander s'il est possible de sulfurer le bore tout comme il était possible de sulfurer le niobium. Les études concernant les sulfures de bore sont peu nombreuses dans la littérature. Mentionnons les travaux de Sainte Claire-Deville et Wöhler [114, 115] d'après lesquels il serait possible d'obtenir le sulfure de bore B₂S₃ selon la réaction:



Cho et al. [116] ont également obtenu B₂S₃ par réaction du bore amorphe et du soufre cristallin à une température de 850°C. La littérature rapporte surtout les études des verres

préparés à partir de B_2S_3 [116, 117]. Cependant, le sulfure de bore B_2S_3 n'aurait pas de point de fusion bien défini. Il semblerait qu'il commence à se sublimer vers $300^\circ C$ [118, 119]. Dans tous les cas, la génération de sulfures de bore exige des conditions sévères, notamment en termes de température.

En conclusion, l'introduction du bore dans le support permettrait de générer une acidité de type Brønsted, susceptible d'améliorer les réactions d'isomérisation et en conséquence les réactions d'hydrotraitement, en particulier pour les composés réfractaires. En revanche, la présence du bore diminuerait la réductibilité du catalyseur ce qui pourrait rendre la sulfuration plus difficile. La sulfuration du bore exige des conditions sévères, le sulfure de bore ne serait donc pas vraisemblablement formé au cours de la sulfuration des catalyseurs.

Nous ne cherchons pas seulement à améliorer les performances catalytiques par modification de la phase active mais nous recherchons également de nouveaux précurseurs. Notre attention est donc attirée par des précurseurs hétéropolyanioniques (paragraphe 4).

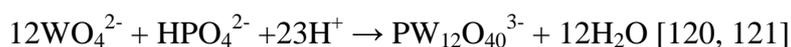
4. Utilisation des hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs

Dans ce paragraphe nous expliquerons brièvement ce que sont les hétéropolyanions et quelles structures ils peuvent former. Nous nous intéresserons également à la possibilité d'introduire une acidité à travers des hétéropolycomposés et à leur rôle dans l'hydrotraitement.

4.1. Définition

Les hétéropolyanions (HPA) constituent, du point de vue de la catalyse, une famille intéressante de composés en raison de la diversité de leurs structures et de leur réactivité.

Les isopolyanions $M_mO_y^{t-}$ sont formés par condensation d'oxoanions MO_4^{n-} , où M représente le plus souvent un métal (comme Mo, W). La condensation a lieu au cours de l'acidification de la solution avec élimination de molécules d'eau et création de ponts oxo entre les atomes du métal. En présence d'un autre oxoanion XO_4^{p-} , où X, différent de M, est souvent un atome non-métallique (comme B, Si), les ions métalliques s'associent autour de cet oxoanion et conduisent à la formation, après polycondensation, d'un hétéropolyanion [120], comme pour la réaction suivante:



Les hétéropolyanions (HPA) sont représentés par une formule générale $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$, $x < m$, où X est un hétéroatome et M un métal (le plus souvent le molybdène ou le tungstène, plus rarement: le vanadium, le niobium, le tantale ou les mélanges de métaux dans leurs états d'oxydation les plus élevés). On caractérise les HPA par le rapport m/x (le nombre d'atomes du métal sur le nombre d'atomes centraux) [120, 121]. Quelques éléments qui peuvent participer à une structure hétéropolyanionique sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Ions susceptibles de se substituer aux atomes X ou M dans une structure hétéropolyanionique d'après [120].

groupe	ions
4	Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ ,
5	V ⁴⁺ , V ⁵⁺ , Nb ⁵⁺
6	Cr ³⁺ , Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺ , Th ⁴⁺ , Ce ³⁺
7	Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺
8	Fe ³⁺
9	Co ²⁺ , Co ³⁺ , Rh ³⁺
10	Ni ²⁺ , Ni ⁴⁺
11	Cu ²⁺
12	Zn ²⁺
13	B ³⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺
14	Si ⁴⁺ , C ⁴⁺ , Ge ⁴⁺
15	P ³⁺ , P ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Bi ³⁺
16	S ⁶⁺ , Te ⁴⁺ , Te ⁶⁺
17	I ⁷⁺

4.2. Structures

On distingue plusieurs types d'hétéropolyanions, parmi lesquels il faut mentionner:

❖ Les hétéropolyanions à **structure de Keggin** $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (Fig. 31) de rapport $m/x = 12$. Dans cette structure, 12 octaèdres MO_6 sont arrangés autour d'un tétraèdre XO_4 . Les octaèdres MO_6 sont associés par des arêtes en commun pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} . On peut trouver des isomères des HPA de Keggin : α (structure Keggin

vraie) et β (structure dérivée pour laquelle un groupement M_3O_{13} a pivoté de 60° par rapport à la structure α) et les structures lacunaires qui sont formées par élimination d'un ou plusieurs octaèdres MO_6 [120, 121].

Dans une structure de type Keggin, on peut distinguer 4 types d'atomes d'oxygènes:

- 4 atomes d'oxygène O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène O_b , communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents,
- 12 atomes d'oxygène O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène O_d , reliés à un seul atome métallique.

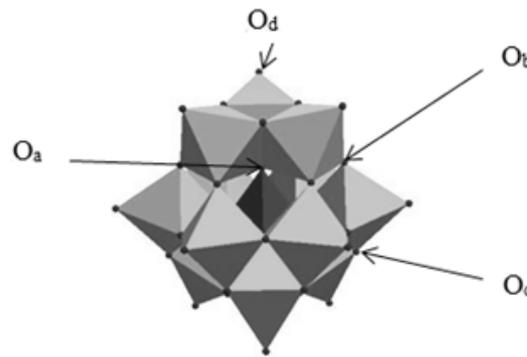


Figure 31. Structure de Keggin [120, 122].

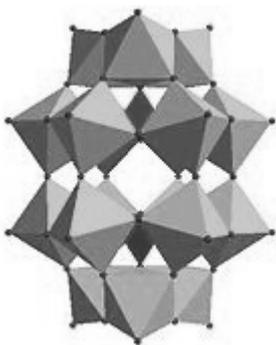


Figure 32. Structure de Dawson [120].

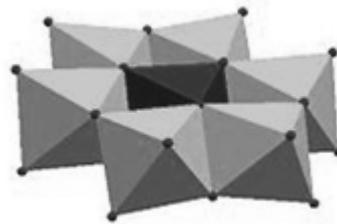


Figure 33. Structure d'Anderson [120].

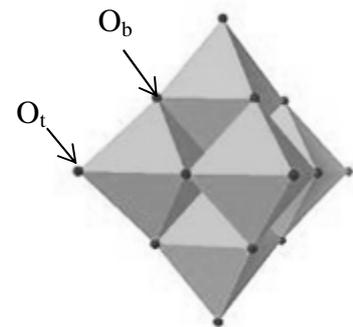


Figure 34. Structure de Lindqvist [123].

❖ Les hétéropolyanions à structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (Fig. 32) de rapport $m/x = 9$. Ils sont composés de deux groupes dérivés de la structure de Keggin lacunaire XM_9 .

❖ Les hétéropolyanions à **structure d'Anderson** $[\text{XM}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{n-}$ (Fig. 33) - 6 octaèdres MO_6 sont arrangés dans un même plan autour d'un atome central X souvent trivalent ou bivalent.

❖ Les hétéropolyanions à **structure de Lindqvist** $[\text{M}_x'\text{M}_{6-x}\text{O}_{19}]^{n-}$ (Fig. 34). Parmi les éléments rencontrés dans une structure de type Lindqvist notons le vanadium, le niobium, le tungstène ou le molybdène [124]. En 1953, Lindqvist [124] a mis en évidence l'existence des entités $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ constituées de 6 octaèdres NbO_6 dans la structure de l'hexaniobate $\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}]$. D'après la littérature [123], les 19 atomes d'oxygènes appartiennent aux 3 groupes:

- 1 atome central, commun aux 6 octaèdres (O_c),
- 12 atomes pontés, communs à deux octaèdres (O_b),
- 6 atomes terminaux, lié seulement à un atome métallique (O_t).

Les HPA sont très largement utilisés pour leur propriétés oxydo-réductrices. Ils peuvent être partiellement réduits. Un ou plusieurs atomes M sont réduits, générant des espèces très colorées, souvent d'un bleu intense, les « heteropoly blue ». Leur formation a été observée pour les HPA de Keggin, Dawson, pour les hexametalates, decatungstates et structures apparentées [120].

4.3. Catalyseurs sulfure préparés à partir d'hétéropolyanions

Plusieurs études [68-70, 125-127] ont montré l'intérêt de l'utilisation des précurseurs hétéropolyanioniques comme ceux de molybdène et de tungstène. Le plus souvent, les hétéropolyanions de Keggin ou d'Anderson sont utilisés, sous forme de sels de cobalt ou de nickel comme $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPA réduit), $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [68, 126-129]. Une meilleure activité HDS de catalyseurs CoMo de type Keggin supportés sur alumine est notée avec l'augmentation du rapport Co/Mo. En effet, pour les hétéropolyanions de type Keggin non réduits, le rapport Co/Mo (égal à 0.125) est loin de la valeur optimale (0.5) définie expérimentalement pour les préparations conventionnelles, mais elle peut être augmentée à 0.29 par la réduction de l'HPA ($\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), ou à 0.36 par l'utilisation des HPA de Keggin substitués (ex. $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{HCO}_3$). Pour les HPA de structure dimère comme le composé d'Anderson $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ cette valeur peut même atteindre un rapport Co/Mo égal à 0.5 pour un sel de cobalt [127]. L'insertion du cobalt et du molybdène au sein de la même espèce moléculaire améliore les performances catalytiques des catalyseurs

CoMo/Al₂O₃ testés en HDS de thiophène car elle est bénéfique à la formation de la phase active CoMoS. Ce résultat a été confirmé par Mazurelle et al. [129] sur d'autres supports tels que ZrO₂ ou TiO₂.

Ben Tayeb et al. [70] ont comparé les performances, en hydrogénation du toluène, des catalyseurs NiW/ASA préparés en utilisant les précurseurs conventionnels (le métatungstate d'ammonium et le nitrate de nickel) et ceux à base d'hétéropolyanions (Ni_{3/2}[PW₁₂O₄₀], Ni₂[SiW₁₂O₄₀], Ni₄[SiW₁₁O₃₉] et Ni₃[PW₁₁NiO₄H]). Il a été établi, comme dans le cas des catalyseurs CoMo, que le proche voisinage du Ni et W, qui dans les sels de nickel des HPA sont situés au sein de la même entité moléculaire, permet d'obtenir de bons effet de promotion par le nickel. Le catalyseur à base de Ni₄[SiW₁₁O₃₉] s'est ainsi avéré plus actif que les catalyseurs conventionnels.

Enfin, Soogund et al. [130] ont comparé les performances des catalyseurs Mo-V sur alumine, préparés à base de précurseurs conventionnels et des hétérocomposés. Les catalyseurs à base d'HPA ont montré une meilleure activité que les catalyseurs conventionnels en hydrogénation du toluène et en isomérisation du cyclohexane. Cet effet a été assigné à une meilleure dispersion des métaux sur la surface du support dans le cas des HPA.

4.4. HPA – le caractère acide

Les hétéropolyanions permettent d'introduire des éléments différents au sein de la même structure créant ainsi des composés avec des propriétés spécifiques. Il est également possible d'introduire des éléments générant l'acidité. Ces hétéropolyanions sont sous forme de sels métalliques ou sous forme d'hétéropolyacides, qui sont habituellement bien solubles dans l'eau.

Les propriétés acides des hétéropolyacides dépendent des éléments introduits dans la structure et sont liées à la charge totale de l'anion. Selon leur force, les éléments sont habituellement classés dans l'ordre suivant: W^{VI} > Mo^{VI} > V^V et P^V > Si^{IV}. Selon Ono et al. [131] la force acide dans l'acétone suit l'ordre : H₃[PW₁₂O₄₀] > H₄[SiW₁₂O₄₀] ~ H₃[PMo₁₂O₄₀] > H₄[SiMo₁₂O₄₀]. Cependant, la solvation des ions n'est pas prise en compte et ces comparaisons restent discutables. En général, l'acidité augmente avec l'augmentation de l'électronégativité du cation. Toutefois, la prudence doit rester de mise lorsque l'acidité des sels est comparée, car ils sont sensibles à de légers changements de la stoechiométrie, de l'état

d'oxydation de l'ion métallique, de l'hydrolyse lors de la préparation ou du degré d'hydratation. De plus, le remplacement partiel des ions H^+ par les ions Na^+ provoque une diminution importante du nombre et de la force des sites acides.

Les valeurs de pH des solutions aqueuses des hétéropolyacides indiquent qu'ils sont des acides forts. Leur forte acidité est liée à la grande taille du polyanion qui induit une densité de charge négative de surface faible et délocalisée conduisant à une faibles interaction entre le polyanion et le proton. Dans le cas des hétéropolyacides, les protons compensent directement la charge négative des anions. Dans les hétéropolyacides solides, les mesures RMN indiquent que les sites de protonation préférés sont les atomes d'oxygène pontants dont la densité électronique est plus élevée que celle des atomes terminaux. Le caractère acide des hétéropolyacides et de leurs sels a été étudié par plusieurs méthodes comme l'Infra-Rouge, la microcalorimétrie ou la conversion de l'isopropanol [132-135]. De nombreux efforts sont consacrés à la caractérisation des propriétés acides des hétéropolyacides par l'adsorption et la désorption thermiques de molécules basiques comme la pyridine, l'ammoniac ou encore la lutidine [64, 132, 136].

Les acides polytungstiques sont des catalyseurs hétéropolyacides souvent utilisés, non seulement en raison de leur force acide élevée, mais en raison de leur stabilité thermique [137-141]. Selon Pope [120], le tungstène peut former, entre autres, les structures de Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ avec des éléments différents comme B, Si, P et les structures d'Anderson $[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$ avec Ni ou $[XO_6W_6O_{18}]^{n-}$ avec Mn, Ni, Te, I. Certains ions peuvent exister sous forme d'hétéropolyacides, mais aussi de sels de potassium, de $n-(C_4H_9)_4N$ [142, 143], $Ni(DETA)_2$ (DETA=diéthylentriamine) [144], césium ou ammonium [145]. Il est aussi possible de créer des HPA mixtes en remplaçant, par exemple, le tungstène par le molybdène (ex. $\alpha_2-K_6P_2W_{17}MoO_{62}$, $\alpha_1-K_6P_2W_{17}MoO_{62}$, $\alpha_1-K_6P_2W_{16}Mo_2O_{62}$, $\alpha_2-K_6P_2W_{16}Mo_2O_{62}$) [146] ou le vanadium (ex. $[(TBA)N]_3VW_5O_{19}$ ou $PV_nW_{12-n}O_{40}^{(3-n)}$) [140, 147, 148].

4.4.1. Niobium

L'introduction du niobium dans les catalyseurs d'hydrotraitement via l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques n'a jamais été rapportée dans la littérature. Le tungstène est un élément qui peut être introduit dans plusieurs types d'hétéropolycomposés, notamment grâce aux valeurs similaires des rayons des ions W^{6+}

(0,68Å) et Nb⁵⁺ (0,70 Å) [120, 149]. Nous avons donc répertorié les différents travaux sur les synthèses d'HPA NbW.

D'après la littérature, il est possible de synthétiser des anions de la famille Keggin contenant le phosphore comme [PNbW₁₁O₄₀]⁴⁻ [150] ou le silicium comme [Si(NbO₂)W₁₁O₃₉]⁵⁻ [133] ou [SiNbW₁₁O₄₀]⁵⁻ [151], ou de la famille Dawson [P₂W₁₅Nb₃O₆₂]⁹⁻ [152].

Cependant la famille des hétéropolyanions contenant du tungstène et du niobium la plus répandue est la famille de Lindqvist. Dans ce cas le tungstène peut remplacer le niobium dans l'isopolyanion [Nb₆O₁₉]⁸⁻. Selon les synthèses décrites [120, 123, 149], les anions [Nb_nW_{6-n}O₁₉]⁽²⁺ⁿ⁾⁻ sont préparés à partir de tungstate de sodium dihydraté Na₂WO₄·2H₂O et d'hexaniobate de potassium K₈[Nb₆O₁₉]·nH₂O. Il est alors possible d'envisager la préparation des anions [Nb₄W₂O₁₉]⁶⁻, [Nb₃W₃O₁₉]⁵⁻, [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻, [NbW₅O₁₉]³⁻. Selon certains auteurs [153, 154], pour ce type d'hétéropolycomposés et ce type de préparation, il est impossible de s'affranchir de la présence des éléments alcalins en position de contre-cation. Le sodium provient du précurseur de tungstène (Na₂WO₄·2H₂O) et le potassium provient du précurseur de niobium (K₈[Nb₆O₁₉]). Keazer-França et al. [153] ont synthétisé le sel de [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻ ayant dans la structure 4 moles de Na par mole de composé au lieu de 4 moles de tétraméthylammonium (TMA) prévu par le protocole utilisé et proposé par Rocchiccioli-Deltcheff et al. [123]. Day et al. [154] ont obtenu le sel de TMA₂K[NbW₅O₁₉] au lieu du sel ne contenant que les ions tétraméthylammonium [123]. Il semble donc difficile de s'affranchir de la présence des alcalins en position de contre-ions des structures HPA lors de la synthèse. Pour nos synthèses il sera donc nécessaire de vérifier la présence ou non de ces éléments lorsque les réactifs de départ en contiennent.

4.4.2. Silicium

Si l'on souhaite introduire du silicium, il peut être également intéressant de le faire par le biais des précurseurs hétéropolyanioniques. Certains auteurs ont notamment réalisé des catalyseurs d'hydrotraitement à partir de l'acide silicotungstique H₄[SiW₁₂O₄₀] [155] ou silicomolybdique H₄[SiMo₁₂O₄₀] [72, 156]. Par ailleurs, la littérature présente de nombreux exemples de structures contenant du silicium. La préparation sélective des isomères tungstiques de Keggin date de 1972. La combinaison du tungstène et du silicium dans une structure hétéropolyanionique est supposée permettre d'introduire plus d'acidité qu'une structure HPA combinant Mo et Si. Notons qu'il serait possible d'utiliser des HPA contenant

Si, Mo ou Co et W au sein de la même structure pour la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement puisque Pope [120] rapporte l'existence des HPA β_1 - $K_4SiMoW_{11}O_{40} \cdot 9H_2O$ ou $[SiW_{11}Co(OH_2)O_{39}]^{4-}$.

4.4.3. Bore

Le bore qui est également l'objet de notre intérêt peut être introduit par le biais d'hétéropolyanions. La littérature ne dispose pas d'exemples de catalyseurs d'hydrotraitement contenant le bore introduit par la voie HPA. Seules quelques descriptions d'HPA contenant du bore sont répertoriées. D'après la littérature, les seuls hétéropolyanions contenant du bore sont les hétéropolytungstates [120, 157]. On mentionne, entre autres, les borotungstates de type Keggin $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ [157], de type Keggin lacunaire $[HBW_{11}O_{39}]^{8-}$ [158] ou Keggin mixtes (contenant par exemple du molybdène ou du vanadium $[HBW_{12-x}V_xO_{39}]^{5x-8}$), l'anion $[BW_{13}O_{46}H_3]^{8-}$ [158, 159] ou les composés réduits (« heteropoly blue ») [120].

Il existe plusieurs facteurs influençant les produits finaux de la synthèse des HPA comme le pH, la température ou les réactifs. Dans le cas des hétéroborotungstates, la valeur du pH semble être le facteur prépondérant et doit être précisément contrôlée. $[HBW_{11}O_{39}]^{8-}$ est stable seulement dans une zone de pH 7-8. Pour les valeurs inférieures à pH 6, il se transforme en $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$ à température ambiante ou en α - $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ aux températures plus élevées [158]. Une légère diminution du pH induit ensuite la protonation du polyanion $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$ et la formation de $[H_4BW_{13}O_{40}]^{7-}$ qui, dans des conditions encore plus acides, forme le dimère $[H_6B_2W_{26}O_{90}]^{12-}$. Enfin, si $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$ se trouve dans un milieu très acide (pH=0), la condensation de 3 anions $[H_3BW_{13}O_{46}]^{8-}$ a lieu en donnant $[H_6B_3W_{39}O_{132}]^{15-}$ [158, 159].

5. Conclusions et objectifs de la thèse

L'extraction de pétrole de plus en plus lourd, dont la teneur en soufre et azote organiques est importante, ainsi que les réglementations environnementales de plus en plus sévères obligent les raffineries à prétraiter les charges destinées aux procédés de conversion. Le Prétraitement permet de réaliser les réactions d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodéazotation (HDN) et d'hydrogénation (HYD). Les catalyseurs utilisés ont une fonction hydro-déshydrogénante apportée par des sulfures métalliques promus par le nickel ou le cobalt. *Dans ce travail, le système de type « NiW » a été retenu. L'introduction d'une fonction acide dans cette formulation est envisagée pour accroître l'activité catalytique* : en effet, l'activité HDS des

molécules réfractaires peut être améliorée par le biais de réactions d'isomérisation, générées par les sites acides. En HDN, les sites acides ont aussi un rôle bénéfique sur le clivage des liaisons C-N. L'acidité doit être modérée pour éviter l'empoisonnement par les molécules azotées. Idéalement les sites acides doivent être placés au voisinage des sites hydrogénants pour une efficacité accrue ce qui pourrait être obtenu en mettant dans la même structure hétéropolyanionique l'élément générant l'acidité et le tungstène. Parmi les éléments susceptibles d'apporter de l'acidité, de façon directe ou non, on trouve entre autres le silicium, le bore ou encore le niobium. Dans la littérature, l'acidité est le plus souvent introduite par le biais du support, en utilisant par exemple des supports de type silice-alumine ou zéolithes, ou encore une alumine modifiée par du bore. ***Dans ce travail, nous cherchons à introduire simultanément l'espèce active, le tungstène, et le bore/le silicium/le niobium, comme élément amenant de l'acidité.*** Par ailleurs, l'utilisation d'hétéropolyanions comme précurseurs du cobalt et du molybdène, ou du tungstène et du nickel s'est déjà révélée performante dans la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration et d'hydrocraquage. ***Nous envisageons donc l'utilisation de nouvelles solutions d'imprégnation où tungstène et niobium/bore/silicium sont dans la même entité hétéropolyanionique pour préparer des catalyseurs pour le prétraitement des réactions d'hydrocraquage et de craquage catalytique.***

Références bibliographiques du Chapitre 1

1. Allali N., Leblanc A., Danot M., Geantet C., Vrinat M., Breyse M., *Catalytic properties of pure and Ni doped niobium sulfide catalysts for hydrodesulfurization*. Catalysis Today, 1996. **27**(1-2): p. 137-144.
2. Vitisen P., Zeuthen P., *Reactions of Organic Sulfur and Nitrogen Compounds in the FCC Pretreater and the FCC Unit*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008: p. 8471-8477.
3. Peeters E., Catteno M., Geantet C., Breyse M., Zotin J.-L., *Hydrodenitrogenation on Pt/silica–alumina catalysts in the presence of H₂S: Role of acidity*. Catalysis Today, 2008. **133-135**(0): p. 299-304.
4. Marcilly C., *Catalyse acido-basique*. Editions TECHNIP, ed. 2003.
5. Diaz-Real R.A., Mann R.S., Sambhi I.S., *Hydrotreatment of Athabasca bitumen derived gas oil over nickel-molybdenum, nickel-tungsten, and cobalt-molybdenum catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. **32**(7): p. 1354-1358.
6. Bianchini C., Dal Santo V., Meli A., Moneti S., Moreno M., Oberhauser W., Psaro R., Sordelli, Vizza F., *A comparison between silica-immobilized ruthenium(II) single sites and silica-supported ruthenium nanoparticles in the catalytic hydrogenation of model hetero- and polyaromatics contained in raw oil materials*. Journal of Catalysis, 2003. **213**(1): p. 47-62.
7. Thomazeau C., Geantet C., Lacroix A., Danot M., Harle V., Raybaud P., *Predictive approach for the design of improved HDT catalysts: γ -Alumina supported (Ni, Co) promoted Mo_{1-x}W_xS₂ active phases*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 92-97.
8. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S., *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*. Catalysis Today, 2010. **153**(1-2): p. 1-68.
9. Furimsky E., *Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing*. Applied Catalysis A: General, 1998. **171**(2): p. 177-206.
10. Yoshimura Y., Sato T., Shimada H., Matsubayashi N., Imamura M., Nishijima A., Higo M., Yoshitomi S., *Preparation of nickel-tungstate catalysts by a novel impregnation method*. Catalysis Today, 1996. **29**(1-4): p. 221-228.
11. Lauritsen J.V., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F., *Atomic-scale structure of Co–Mo–S nanoclusters in hydrotreating catalysts*. Journal of Catalysis, 2001. **197**(1): p. 1-5.
12. Daage M., Chianelli R.R., *Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "Rim-Edge" model*. Journal of Catalysis, 1994. **149**(2): p. 414-427.
13. Hensen E.J.M., Kooyman P.J., van der Meer Y., van der Kraan A.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A., *The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles*. Journal of Catalysis, 2001. **199**(2): p. 224-235.
14. Topsøe H., Clausen B.S., *Importance of Co-Mo-S type structures in Hydrodesulfurization*. Catalysis Reviews Science and Engineering, 1984. **26**: p. 395-420.

15. Topsøe, H., *The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 3-8.
16. Carré S., Tapin B., Gnepa N.S., Revel R., Magnoux P., *Model reactions as probe of the acid–base properties of aluminas: Nature and strength of active sites. Correlation with physicochemical characterization*. Applied Catalysis A: General, 2010. **372**(1): p. 26-33.
17. Topsøe H., Clausen B.S., Topsøe N.-Y., Zeuthen P., *Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, S.A.M.A.-H. D.L. Trimm and A. Bishara, Editors. 1989, Elsevier. p. 77-102.
18. Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H., *Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects*. Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 86-96.
19. Kibsgaard J., Tuxen A., Knudsen K.G., Brorson M., Topsøe H., Lægsgaard E., Lauritsen J.V., Besenbacher F., *Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts*. Journal of Catalysis, 2010. **272**(2): p. 195-203.
20. Besenbacher F., Lauritsen J.V., Wendt S., *STM studies of model catalysts*. Nano Today, 2007. **2**(4): p. 30-39.
21. Lauritsen J.V., Vang R.T., Besenbacher F., *From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts*. Catalysis Today, 2006. **111**(1–2): p. 34-43.
22. Raybaud P., *Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 76-91.
23. Schweiger H., Raybaud P., Toulhoat H., *Promoter sensitive shapes of Co(Ni)MoS nanocatalysts in sulfo-reductive conditions*. Journal of Catalysis, 2002. **212**(1): p. 33-38.
24. Sun M., Nelson A.E., Adjaye J., *A DFT study of WS₂, NiWS, and CoWS hydrotreating catalysts: energetics and surface structures*. Journal of Catalysis, 2004. **226**(1): p. 41-53.
25. Brunet S., Meya D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F., *On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review*. Applied Catalysis A: General, 2005. **278**(2): p. 143-172.
26. Mijoin J., Pérot G., Bataille F., Lemberon J.L., Breysse M., Kasztelan S., *Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts*. Catalysis Letters, 2001. **71**(3): p. 139-145.
27. Bataille F., Lemberon J.-L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breysse M., Kasztelan S., *Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism*. Journal of Catalysis, 2000. **191**(2): p. 409-422.
28. Wang H., Fan Y., Shi G., Liu Z., Liu H., Bao X., *Highly dispersed NiW/γ-Al₂O₃ catalyst prepared by hydrothermal deposition method*. Catalysis Today, 2007. **125**(3-4): p. 149-154.

29. Ramírez J. Gutiérrez-Alejandre A., *Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides*. Catalysis Today, 1998. **43**(1-2): p. 123-133.
30. Hensen E.J.M., van der Meer Y., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W., *Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 16-32.
31. Reinhoudt H.R., Van Langeveld A. D., Kooyman P. J., Stockmann R. M., Prins R., Zandbergen H. W., Moulijn J. A., *The evolution of surface species in NiW/Al₂O₃ catalysts in various stages of sulfidation: A quasi in-situ high resolution transmission electron microscopic investigation*. Journal of Catalysis, 1998. **179**(2): p. 443-450.
32. Reinhoudt H.R., Troost R., van Langeveld A.D., van Veen J.A.R., Sie S.T, Moulijn J.A., *The nature of the active phase in aulfided NiW/γ-Al₂O₃ in relation to its catalytic performance in hydrodesulfurization reactions*. Journal of Catalysis, 2001. **203**(2): p. 509-515.
33. Duben A.J., *Hueckel theory examination of the hydrodenitrogenation of pyridine*. The Journal of Physical Chemistry, 1981. **85**(3): p. 245-248.
34. Girgis M.J., Gates B.C., *Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. **30**(9): p. 2021-2058.
35. Gates B.C., Topsøe H., *Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Polyhedron, 1997. **16**(18): p. 3213-3217.
36. Wang H., Iglesia E., *Thiophene hydrodesulfurization catalysis on supported Ru clusters: Mechanism and site requirements for hydrogenation and desulfurization pathways*. Journal of Catalysis, 2010. **273**(2): p. 245-256.
37. Zdrzil M., *The chemistry of the hydrodesulphurization process (Review)*. Applied Catalysis, 1982. **4**(2): p. 107-125.
38. Raje A.P., Dadyburjor D. B., *Hydrodesulfurization of thiophene on highly deactivated coal-liquid hydrotreatment catalyst: effect of deposited iron sulfide*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993. **32**(8): p. 1637-1644.
39. Andari M.K., Abu-Seedo F., Stanislaus A., Qabazard H.M., *Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil*. Fuel, 1996. **75**(14): p. 1664-1670.
40. Knudsen K.G., Cooper B.H., Topsøe H., *Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel*. Applied Catalysis A: General, 1999. **189**(2): p. 205-215.
41. Egorova M., Prins R., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 2004. **225**(2): p. 417-427.
42. Shafi R., Hutchings G.J., *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*. Catalysis Today, 2000. **59**(3-4): p. 423-442.
43. Houalla M., Nag N.K., Sapre A.V., Broderick D.H., Gates B.C., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction network*. AIChE Journal, 1978. **24**(6): p. 1015-1021.

44. Schulz H., Böhringer W., Waller P., Ousmanov P., *Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics*. Catalysis Today, 1999. **49**(1-3): p. 87-97.
45. Landau M.V., *Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils*. Catalysis Today, 1997. **36**(4): p. 393-429.
46. Pérot G., *Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization*. Catalysis Today, 2003. **86**(1-4): p. 111-128.
47. Michaud P., Lemberon J.L., Pérot G., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst*. Applied Catalysis A: General, 1998. **169**(2): p. 343-353.
48. Kabe T., Ishihara A., Tajima H., *Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**(6): p. 1577-1580.
49. Ma X., Sakanishi K., Mochida I., *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(8): p. 2487-2494.
50. Wang H., Prins R., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ γ -Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 2008. **258**(1): p. 153-164.
51. Sakanishi K., Nagamatsu T., Mochida I., Whitehurst D.D., *Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **155**(1-2): p. 101-109.
52. Hadjilouzou G.C., Butt J.B., Dranoff J.S., *Catalysis and mechanism of hydrodenitrogenation: the piperidine hydrogenolysis reaction*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**(11): p. 2503-2516.
53. Oyama S.T., Lee Y.-K., *Mechanism of hydrodenitrogenation on phosphides and sulfides*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **109**(6): p. 2109-2119.
54. Bunch A., Zhang L., Karakas G., Ozkan U.S., *Reaction network of indole hydrodenitrogenation over NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2000. **190**(1-2): p. 51-60.
55. Breysse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M., *Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges*. Catalysis Today, 2003. **84**(3-4): p. 129-138.
56. Blekkan E.A., Virnovskai A., Bergem H., Steiner P., *Hydrodesulfurization of DBT over a NiMo catalyst: Inhibition by sulfur and aromatic compounds*. 2003.
57. Byskov L.S., Nørskova J.N., Clausen B.S., Topsøe H., *DFT calculations of unpromoted and promoted MoS₂-based hydrodesulfurization catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **187**(1): p. 109-122.
58. Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M., *Hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and mechanism*. Journal of Catalysis, 1997. **170**(1): p. 29-36.

59. Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q., *Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **209**(1-2): p. 237-247.
60. Farag H., Sakanishi K., Kouzu M., Matsumura A., Sugimoto Y., Saito I., *Investigation of the influence of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over a bulk MoS₂ catalyst*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(2): p. 306-310.
61. Zeuthen P., Knudsen K.G., Whitehurst D.D., *Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment*. Catalysis Today, 2001. **65**(2-4): p. 307-314.
62. Rabarihoela-Rakotovo V., Diehl F., Brunet S., *Deep HDS of diesel fuel: inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethyldibenzothiophene over a NiMOP/Al₂O₃ catalyst*. Catalysis Letters, 2009. **129**(1): p. 50-60.
63. Ryczkowski J., *IR spectroscopy in catalysis*. Catalysis Today, 2001. **68**(4): p. 263-381.
64. Bardin B.B., Bordawekar S.V., Neurock M., Davis R.J., *Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(52): p. 10817-10825.
65. Zhao W., Zhang Y., Ma B., Ding Y., Qiu W., *Oxidation of alcohols with hydrogen peroxide in water catalyzed by recyclable keggins-type tungstoborate catalyst*. Catalysis Communications, 2010. **11**(6): p. 527-531.
66. Lercher J.A., Gründling C., Eder-Mirth G., *Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*. Catalysis Today, 1996. **27**(3-4): p. 353-376.
67. Sepulveda C., Bellière V., Laurenti D., Escalona N., García R., Geantet C., Vrinat M., *Supported rhenium sulfide catalysts in thiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of acidity of the support over activities*. Applied Catalysis A: General, 2011. **393**(1-2): p. 288-293.
68. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation*. Catalysis Today, 1998. **45**(1-4): p. 277-283.
69. Ben Tayeb K., *Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Interet de l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques*. 2009, thèse UST Lille, Lille.
70. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F., *Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation*. Catalysis Today, 2010. **150**(3-4): p. 207-212.
71. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F., *Preparation of new oxidic precursors based on heteropolyanions for efficient hydrocracking catalysts*. Comptes Rendus Chimie, 2009. **12**(6-7): p. 692-698.

72. Breysse M., Geantet C., Afanasiev P., Blanchard J., Vrinat M., *Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 3-13.
73. Kogelbauer A., Nikolopoulos A.A., Goodwin J.G., Marcelin G., *Reactant adsorption and its impact upon MTBE synthesis on zeolites*. Journal of Catalysis, 1995. **152**(1): p. 122-129.
74. Dastanian M., Seyedeyn-Azad F., *Desulfurization of gasoline over nanoporous nickel-loaded Y-type zeolite at ambient conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(22): p. 11254-11259.
75. Omegna A., van Bokhoven J.A., Prins R., *Flexible aluminum coordination in alumino-silicates. Structure of zeolite H-USY and amorphous silica-alumina*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(34): p. 8854-8860.
76. Ward, J.W., *The nature of active sites on zeolites: IV. The influence of water on the acidity of X and Y type zeolites*. Journal of Catalysis, 1968. **11**(3): p. 238-250.
77. Weitkamp J., *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics, 2000. **131**(1-2): p. 175-188.
78. Senchenya I.N., Garrone E., Ugliengo P., *An ab initio study of terminal SiOH and bridging Si(OH)Al groups in zeolites and their interaction with carbon monoxide*. Journal of Molecular Structure, 1996. **368**(0): p. 93-110.
79. Čejka J., *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*. 2010: Wiley-VCH.
80. van Santen R.A., *Theory of Brønsted acidity in zeolites*. Advanced Zeolite Science and Applications, 1994. **85**: p. 273-294.
81. Vít Z., Gulková D., Kaluža L., Bakardieva S., Boaro M., *Mesoporous silica-alumina modified by acid leaching as support of Pt catalysts in HDS of model compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(3-4): p. 463-471.
82. Gulková D., Yoshimura Y., Vít Z., *Mesoporous silica-alumina as support for Pt and Pt-Mo sulfide catalysts: Effect of Pt loading on activity and selectivity in HDS and HDN of model compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **87**(3-4): p. 171-180.
83. Guo H., Sun Y., Prins R., *Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene over Pt supported on γ -Al₂O₃, SBA-15, and HZSM-5*. Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 249-253.
84. Ferraz S.G.A., Zanon Zotin F.M., Raddi Araujo L.R., Zotin J.-L., *Influence of support acidity of NiMoS catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin*. Applied Catalysis A: General, 2010. **384**(1-2): p. 51-57.
85. Lewandowski M., Sarbak Z., *The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts*. Fuel, 2000. **79**(5): p. 487-495.
86. Hensen E.J.M., Poduval D.G., Magusin P.C.M.M., Coumans A.E., van Veen J.A.R., *Formation of acid sites in amorphous silica-alumina*. Journal of Catalysis, 2010. **269**(1): p. 201-218.
87. Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyera E., Quoineaud A.-A., Costa D., Raybaud P., *Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer*. Journal of Catalysis, 2011. **284**(2): p. 215-229.

88. Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Mariey L., Cseri T., Maugé F., *Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(31): p. 15172-15185.
89. Bonelli B., Onida B., Chen J.D., Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Garrone E., *Spectroscopic characterisation of the strength and stability of the acidic sites of Al-rich microporous micelle-templated silicates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **67**(1): p. 95-106.
90. Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida S., *Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme*. Catalysis Today, 1997. **39**(1-2): p. 13-20.
91. Breyse M., Cattenot M., Kougiouas V., Lavalley J.-C., Mauge F., Portefaix J.-L., Zotin J.-L., *Hydrogenation properties of ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites*. Journal of Catalysis, 1997. **168**(2): p. 143-153.
92. Murti S.D.S., Yang H., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., *Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity*. Applied Catalysis A: General, 2003. **252**(2): p. 331-346.
93. Isoda T., Nagao S., Ma X., Korai Y., Mochida I., *Hydrodesulfurization pathway of 4,6-dimethyldibenzothiophene through isomerization over Y-zeolite containing CoMo/Al₂O₃ Catalyst*. Energy & Fuels, 1996. **10**(5): p. 1078-1082.
94. Kozai S., Kabashima H., Hattori H., *Participation of acidic sites on catalyst in hydrodenitrogenation of quinoline*. Fuel, 2000. **79**(3-4): p. 305-310.
95. Jolivet J.P., *De la solution à l'oxyde*. 1994, Paris: EDP Science.
96. Iizuka T., Ogasawara K., Tanabe K., *Acidic and catalytic properties of niobium pentaoxide*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1983. **56**(10): p. 2927-2931.
97. Lebarbier V., Houalla M., Onfroy T., *New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid*. Catalysis Today, sous presse.
98. Abdel-Rehim M.A., dos Santos A.C.B., Camorim V.L.L., da Costa Faro Jr. A., *Acid-base reactions on alumina-supported niobia*. Applied Catalysis A: General, 2006. **305**(2): p. 211-218.
99. Hino M., Kurashige M., Matsushashi H., Arata K., *A solid acid of tungsta-niobia more active than aluminosilicates for decompositions of cumene, ethylbenzene, and toluene*. Applied Catalysis A: General, 2006. **310**(0): p. 190-193.
100. Okumura K., Yamashita K., Yamada K., Niwa M., *Studies on the identification of the heteropoly acid generated in the H₃PO₄-WO₃-Nb₂O₅ catalyst and its thermal transformation process*. Journal of Catalysis, 2007. **245**(1): p. 75-83.
101. Geantet C., Afonso J., Breyse M., Allali N., Danot M., *Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions*. Catalysis Today, 1996. **28**(1-2): p. 23-30.
102. Allali N., Prouzet E., Michalowicz A., Gaborit V., Nadiri A., Danot M., *EXAFS identification of the active species in supported niobium sulfide hydrotreatment catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1997. **159**(1-2): p. 333-354.
103. Niu Y., Liu B., Xue G., Hu H., Fu F., Wang J., *A new sandwich polyoxometalate based on Keggin-type monolacunary polyoxotungstoborate anion, [Zr(α-BW₁₁O₃₉)₂]¹⁴⁻*. Inorganic Chemistry Communications, 2009. **12**(9): p. 853-855.

104. Rocha A.S., Faro Jr. A.C., Oliviero L., Van Gestel J., Maugé F., *Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline*. Journal of Catalysis, 2007. **252**(2): p. 321-334.
105. Gaborit V., Allali N., Danot M., Geantet C., Cattenot M., Breysse M., Diehl F., *Hydrotreating properties of mixed $Nb_xMo_{1-x}S_2$ alumina supported catalysts*. Catalysis Today, 2003. **78**(1-4): p. 499-505.
106. Gaborit V., Allali N., Geantet C., Breysse M., Vrinat M., Danot M., *Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts*. Catalysis Today, 2000. **57**(3-4): p. 267-273.
107. Dubois J.-L., Fujieda S., *Effects of boron in Co-Mo/B- Al_2O_3 hydrotreatment catalysts*. Catalysis Today, 1996. **29**(1-4): p. 191-195.
108. Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H., *Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol-gel alumina*. Applied Catalysis A: General, 2006. **315**(0): p. 18-28.
109. Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I., Suzuka T., *Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides*. Applied Catalysis A: General, 1998. **175**(1-2): p. 237-243.
110. Chen Y.-W., Tsai M.-C., *Hydrotreating of residue oil over aluminum borate-supported CoMo and NiMo catalysts*. Catalysis Today, 1999. **50**(1): p. 57-61.
111. Torres-Mancera P., Ramírez J., Cuevas R., Gutiérrez-Alejandro A., Murrieta F., Luna R., *Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B_2O_3 - Al_2O_3* . Catalysis Today, 2005. **107-108**(0): p. 551-558.
112. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., *A series of NiMo/ Al_2O_3 catalysts containing boron and phosphorus: Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen*. Applied Catalysis A: General, 2004. **260**(2): p. 153-162.
113. Parks G.L., Pease M.L., Burns A.W., Layman K.A., Bussell M.E., Wang X., Hanson J., Rodriguez J.A., *Characterization and hydrodesulfurization properties of catalysts derived from amorphous metal-boron materials*. Journal of Catalysis, 2007. **246**(2): p. 277-292.
114. Sainte Claire-Deville H., Wöhler F., *Neue Beobachtungen über das Bor und einige seiner Verbindungen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1858. **105**(1): p. 67-73.
115. Wöhler F., Sainte Claire-Deville H., *Du bore*. Annales de Chimie et de Physique 1858. **52**: p. 62-93.
116. Cho J., Martin S.W., Meyer B., Kim K.-H., Torgeson D.R., *Static ^{11}B NMR studies of the short range order in alkali metal modified B_2S_3 glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 205-214.
117. Burns A.E., Royle M., Martin S.W., *Infrared spectroscopy of AgI doped $Ag_2S+B_2S_3$ fast ion conducting thioborate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **262**(1-3): p. 252-257.
118. Wu L.-M., Seo D.-K., *New solid-gas metathetical synthesis of binary metal polysulfides and sulfides at intermediate temperatures: utilization of boron sulfides*. J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**(14):p. 4676-4681

119. Brauer G., *Handbook of preparative inorganic chemistry*, ed. A.P.N. York. Vol. 1, New York.
120. Pope M.T., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. 1983: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo
121. Souchay P., *Polyanions et polycations*. 1963, Paris Gauthier Villars Editeur.
122. Keggin J.F., *The structure and formula of 12-phosphotungstic acid*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1934. **144**(851): p. 75-100.
123. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Dabbabi M., *Etude de la structure des niobotungstates $Nb_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n)-}$ au moyen des spectres de vibration*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1977. **33**(2): p. 143-153.
124. Lindqvist I., Ark.Kem., 1953. **5**: p. 247-250.
125. Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E., *New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 33-45.
126. Griboval A., Blanchard P., Gengembre L., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Bernard J.R., *Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompound: characterisation of the oxidic precursors*. Journal of Catalysis, 1999. **188**(1): p. 102-110.
127. Lamonier C., Martin C., Mazurelle J., Harlé V., Guillaume D., Payen E., *Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 548-556.
128. De Jong K.P., *Synthesis of supported catalysts*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999. **4**(1): p. 55-62.
129. Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D., *Use of the cobalt salt of the heteropolyanion $[Co_2Mo_{10}O_{38}H^4]^{6-}$ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2* . Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 41-49.
130. Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E., *New Mo-V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **98**(1-2): p. 39-48.
131. Ono Y., *Perspective in Catalysis*. 1992, London: Blackwell.
132. Liu-Cai F.X., Sahut B., Faydi E., Auroux A., Hervé G., *Study of the acidity of carbon supported and unsupported heteropolyacid catalysts by ammonia sorption microcalorimetry*. Applied Catalysis A: General, 1999. **185**(1): p. 75-83.
133. Gambaro L.A., Briand F., *In situ quantification of the active acid sites of $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ heteropoly-acid through chemisorption and temperature programmed surface reaction of isopropanol*. Applied Catalysis A: General, 2004. **264**(2): p. 151-159.
134. Lefebvre F., Liu-Cai F.X., Auroux A., *Microcalorimetric study of the acidity of tungstic heteropolyanions*. Journal of Materials Chemistry 1994 (**4**) p : 125-131.
135. Chelighem B., Launay S., Essayem N., Coudurier G., Fournier M., *Préparation de phosphomolybdates (tungstates) par réaction à l'état solide et par précipitation : réactivité dans la conversion du propan-2-ol*. J.Phys. Chem., 1994. **94**: p. 1831-1837.

136. Corma A., *Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 559-614.
137. Mizuno N., Misono M., *Heteropolyacid catalysts*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. **2**(1): p. 84-89.
138. Dias J.A., Caliman E., Dias S.C.L., Paulo M., de Souza A.T.C.P., *Preparation and characterization of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes*. Catalysis Today, 2003. **85**(1): p. 39-48.
139. Briand L.E., Baronetti G.T., Thomas H.J., *The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications*. Applied Catalysis A: General, 2003. **256**(1–2): p. 37-50.
140. Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Hervé G., Launay S., *Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14H_2O$ ($M=Mo, W$; $x=0-1$)*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(9): p. 971-978.
141. Fournier M., Thouvenot R., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Catalysis by polyoxometalates. Part 1.-Supported polyoxoanions of the Keggin structure: spectroscopic study (IR, Raman, UV) of solutions used for impregnation*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(2): p. 349-356.
142. Filowitz M., Ho R. K. C., Klemperer W. G., Shum W., *Oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalates. I. Sensitivity and resolution*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(1): p. 93-103.
143. Gamelas J.A., Couto F.A.S., Trovão M.C.N., Cavaleiro A.M.V., Cavaleiro J.A.S., Pedrosa de Jesus J.D., *Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates*. Thermochemica Acta, 1999. **326**(1-2): p. 165-173.
144. Niu J.-Y., Wang Z.-L., Wang J.-P., *Two one-dimensional mono-substituted heteropolytungstates based on Keggin anion units*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3411-3417.
145. Timofeeva M.N., Maksimovskaya R.I., Paukshtis E.A., Kozhevnikov I.V., *Esterification of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with n-butanol catalyzed by heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ or its Ce(III) salt*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1995. **102**(2): p. 73-77.
146. Massart R., Contant R., Fruchart J.M., Ciabrini J.P., Fournier M., *Phosphorus ^{31}NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift*. Inorganic Chemistry, 1977. **16**(11): p. 2916-2921.
147. Bannani F., Driss H., Thouvenot R., Debbabi M., *Structural determination by X-Ray diffraction and ^{183}W NMR spectroscopy of mono substituted hexatungstates $[(n-C_4H_9)_4N]_3MW_5O_{19}$ ($M = Nb, V$)*. Journal of Chemical Crystallography, 2007. **37**(1): p. 37-48.
148. Maksimovskaya R.I., Kuznetsova L.I., Subocheva O.A., *Synthesis of phosphorovanadotungsten heteropolycomplexes $PV_nW_{12-N}O_{40}^{(3-N)-}$ ($N=1-4$) monitored by ^{31}P and ^{51}V NMR*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1987. **36**(3): p. 427-431.

149. Dabbabi M., Boyer M., *Syntheses et propriétés d'hexa niobo(V)-tungstates(VI)*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1976. **38**(5): p. 1011-1014.
150. Kim G.-S., Judd D.A., Hill C.L., Schinazi R.F., *Synthesis, characterization, and biological activity of a new potent class of anti-HIV agents, the peroxoniobium-substituted heteropolytungstates*. Journal of Medicinal Chemistry, 1994. **37**(6): p. 816-820.
151. Dabbabi M., *Synthèse et propriétés électrochimiques de polyanions niobo-tungstiques*. 1975, thèse, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
152. Hornstein B.J., R.G. Finke, *The lacunary polyoxoanion α - $P_2W_{15}O_{56}^{12-}$: An investigation of the key variables in its synthesis plus multiple control reactions leading to a reliable synthesis*. Inorganic Chemistry, 2002. **41**(10): p. 2720-2730.
153. Kaezer França M.C., Eon J.G., Fournier M., Payen E., Mentré O., *(Nb₂W₄O₁₉), TMA₂, Na₄(OH₂)₁₄(SO₄): a new layered structure with Lindqvist heteropolyanions, XAS characterization of the HPAs*. Solid State Sciences, 2005. **7**(12): p. 1533-1541.
154. Day, V.W., et al., *Polyoxoanion-supported organoactinides: The $[(C_5H_5)_3U(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ anions ($M = Nb, Ta$) and their thorium analogues $[(C_5H_5)_3Th(MW_5O_{19})_2]^{5-}$* . Organometallics, 1985. **4**: p. 104-111.
155. Echeandia S., Arias P.L., Barrio V.L., Pawelec B., Fierro J.L.G., *Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **101**(1-2): p. 1-12.
156. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.-L., Bernard J.R., *Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **217**(1–2): p. 173-183.
157. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-216.
158. Tézé A., Michelon M., Hervé G., *Syntheses and structures of the tungstoborate anions*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(4): p. 505-509.
159. Leclerc-Laronze N., Marrot J., Hervé G., Thouvenot R., Cadot E., *The heteropolytungstate core $\{BW_{13}O_{46}\}^{11-}$ derived as monomer, dimer, and trimer*. Chemistry – A European Journal, 2007. **13**(25): p. 7234-7245

Chapitre 2

Etude des

hétéropolyanions

niobium-tungstène et des

catalyseurs NbW

Chapitre 2 : Etude des isopolyanions mixtes niobium-tungstène et des catalyseurs NbW

1. Isopolyanions mixtes de type Lindqvist $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$	83
1.1. Isopolyanions de Lindqvist	83
1.1.1. $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	84
1.1.2. $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	85
1.1.3. $\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	86
1.2. Sels de nickel des isopolyanions	87
1.2.1. Synthèses directes	87
1.2.2. Echanges	87
1.3. Caractérisation d'isopolyanions mixtes niobium-tungstène	88
1.3.1. Spectroscopie de vibration Raman et Infra-Rouge	88
1.3.2. Diffraction des rayons X et étude cristallographique	93
1.3.3. Analyse thermogravimétrique	96
1.3.4. Etude de la solubilité	101
1.4. Conclusions	102
2. Catalyseurs à base d'isopolyanions	103
2.1. Préparation des catalyseurs	103
2.2. Nomenclature	104
2.3. Caractérisation à l'état oxyde	105
2.3.1. Spectroscopie Raman	105
2.3.2. XPS	106
2.3.3. Porosimétrie	108
2.3.4. Microsonde de Castaing (Electron Probe Micro-Analysis)	109
3. Test catalytique	110
3.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	110
3.1.1. Catalyseurs Nb4W2 chargés à 8% en WO_3	110
3.1.2. Catalyseurs Nb3W3 chargés à 8% en WO_3	112
3.1.3. Catalyseurs refNb3W3 chargés à 15% en WO_3	113
3.1.4. Conclusion	114
3.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline	115
3.3. Isomérisation du cyclohexane	116
3.3.1. Catalyseurs Nb4W2 chargés à 8% en WO_3	116
3.3.2. Catalyseurs Nb3W3 chargés à 8% en WO_3	117
3.3.3. Catalyseurs refNb3W3 chargés à 15% en WO_3	118
4. Etude de la phase sulfure	118
4.1. Influence du type de précurseur de la phase active et de la température de sulfuration sur la sulfurabilité des catalyseurs	119
4.1.1. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	119
4.1.1.1. Sulfuration à 350°C	119
4.1.1.2. Sulfuration à 450°C	121
4.1.1.3. Sulfuration à 550°C	123
4.1.1.4. Sulfuration à 650°C	125
4.1.1.5. Conclusion	125
4.1.2. XPS	126
4.1.2.1. Photopics Nb3d	127

4.1.2.2.	Photopics W4f	128
4.1.2.3.	Photopics Ni2p	130
4.1.2.4.	Photopics S2p	134
4.1.3.	Corrélation entre l'étude de la température de sulfuration et l'activité catalytique	135
4.2.	Influence de la présence de niobium sur la sulfurabilité des catalyseurs	136
4.2.1.	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	136
4.2.2.	XPS	138
4.2.3.	Estimation du nombre des sites actifs	140
4.2.4.	Corrélation de l'étude de la phase active avec des résultats catalytiques	142
4.3.	Influence de la teneur sur la sulfurabilité des catalyseurs	142
4.3.1.	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	143
4.3.2.	XPS	144
4.3.3.	Corrélation de l'étude de la phase sulfure et de la performance catalytique	146
5.	Conclusions du Chapitre 2	147
	Références bibliographiques du Chapitre 2	151

Dans ce chapitre, seront tout d'abord détaillées la préparation et la caractérisation des isopolyanions NbW (niobium-tungstène) sous forme de sels de potassium ou de tétraméthylammonium. Des catalyseurs issus de ces synthèses sont ensuite préparés et caractérisés. Leurs performances catalytiques en hydrogénation du toluène en présence de soufre (avec et sans aniline) et en isomérisation du cyclohexane sont évaluées et comparées à celles de catalyseurs de référence, et reliées aux caractérisations, en particulier à l'état sulfure.

1. Isopolyanions mixtes de type Lindqvist $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$

Dans la première partie de ce travail plusieurs isopolyanions à base de tungstène et de niobium ont été synthétisés et caractérisés. Ces composés appartiennent à la famille des hétérocomposés de Lindqvist représentée par la formule générale $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$. Ensuite les catalyseurs issus de ces solides ont été préparés et caractérisés.

1.1. Isopolyanions mixtes de Lindqvist

Les composés de la famille Lindqvist $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ où $x = 0$ à 4 et 6 ont été préparés. Les composés synthétisés sont sous forme de sels de potassium ou de tétraméthylammonium (TMA). Les protocoles décrits sont basés sur les modes opératoires décrits par Dabbabi et al. avec de légères modifications [1]. Le composé $[\text{Nb}_5\text{WO}_{19}]^{7-}$ n'a pas été synthétisé. En effet les travaux de Dabbabi et al. [1], ont montré que ce composé était difficile à isoler, vraisemblablement du fait de sa trop grande similarité avec les composés $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$. La méthode générale de préparation consiste à acidifier une solution obtenue par dissolution des sels $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ avec des ratios Nb/W définis par la stœchiométrie de l'HPA. Les synthèses sont effectuées à chaud. D'après Dabbabi et al. [1], l'hexaniobate de potassium étant instable au-dessous de pH 10, les synthèses sont effectuées en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 qui empêche la précipitation immédiate du niobium en formant des perniobates solubles (ces composés se décomposent aussi mais beaucoup plus lentement). En milieu acide, la formation des niobotungstates est en compétition avec la formation de polytungstates. L'obtention d'un composé de type HPA défini est également contrôlée par le pH de la solution. Les pH les plus bas conduisent de façon générale à des composés à teneur en W plus élevée. Ainsi, le composé $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ est préparé à pH 2.0, $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ à pH 5-6 et $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ à pH 8.0. Cependant, les zones de stabilité des niobotungstates $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ et $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ sont en partie superposables, ce qui rend leur préparation et leur séparation délicates. La séparation de ces

composés est basée sur leur différence de solubilité. Dabbabi et al. [1] ont obtenu des sels mixtes de différents cations introduits au cours de la préparation (tels que le sodium ou le potassium) ou ajoutés pour faciliter la précipitation (comme le césium ou le tétraméthylammonium). D'après l'étude pH-métrique et spectrophotométrique effectuée par Dabbabi et al. [1], les composés sont stables dans les domaines de pH suivants (en solutions aqueuses) :

- ❖ NbW₅ 1.5 < pH < 5
- ❖ Nb₂W₄ 4.5 < pH < 7.5
- ❖ Nb₃W₃ 5.5 < pH < 11.5
- ❖ Nb₄W₂ 8.5 < pH

En milieu acide, chaque composé se dégrade en hydroxyde de niobium et oxyde de tungstène et en milieu alcalin, en ion tungstate WO₄²⁻ et en polyniobates. Dans certains cas, le passage par un autre composé de la famille Lindqvist peut être mis en évidence [1]:

- ❖ NbW₅ se décompose à pH > 5 en passant par Nb₂W₄
- ❖ Nb₃W₃ se dégrade à pH < 5 en passant par Nb₂W₄.

Les composés qui sont synthétisés, caractérisés et envisagés dans ce travail comme précurseurs de phase active sont : **NbW₅**, **Nb₂W₄**, **Nb₃W₃**, **Nb₄W₂**. A titre d'exemple, les synthèses de l'isopolyanion K₈[Nb₆O₁₉] (le précurseur de niobium dans les synthèses), du sel de potassium de [Nb₄W₂O₁₉]⁶⁻ et du sel de tétraméthylammonium de [Nb₃W₃O₁₉]⁵⁻ sont détaillées. Toutes les autres synthèses sont reportées dans l'Annexe 1.

1.1.1. K₈[Nb₆O₁₉]·xH₂O

Cet isopolyanion est synthétisé par fusion alcaline entre l'oxyde de niobium Nb₂O₅ et l'hydroxyde de potassium KOH. On porte à fusion, dans une capsule en nickel, à l'aide d'un bec Meker permettant d'atteindre une température élevée (la température de la flamme allant jusqu'à 1200°C), 50 g d'hydroxyde de potassium (KOH). Une fois l'hydroxyde fondu, on y ajoute avec précaution et par petites fractions, en raison des projections, 9 g d'oxyde de niobium (Nb₂O₅). Après refroidissement, le solide obtenu est mis en solution dans de l'eau distillée (environ 300 mL). La solution obtenue est filtrée pour éliminer les traces d'hydroxyde de niobium formé et le filtrat récupéré est additionné de 500 mL d'éthanol absolu afin de précipiter le solide blanc K₈[Nb₆O₁₉]. La solution est agitée pendant environ

une heure pour obtenir une précipitation complète et le solide est ensuite séparé sur fritté de porosité 4 et lavé 2 fois à l'éthanol (environ 5-10 mL) et une fois à l'éther diéthylique. Le rendement (Nb) est de 50% environ.

1.1.2. $K_6[Nb_4W_2O_{19}] \cdot xH_2O$

La synthèse est effectuée selon le protocole suivant :

$4 \cdot 10^{-3}$ mol de $K_8[Nb_6O_{19}]$ sont dissouts dans 150 mL d'eau additionnée de 6 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30%). La solution est laissée sous agitation et chauffage modéré ($60^\circ C$) jusqu'à dissolution complète du sel de potassium. On y ajoute ensuite une solution de 16.52 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ dans 50 mL d'eau. Puis, la solution est acidifiée par environ 8 mL d'une solution HCl $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et portée à ébullition pendant 10 minutes. Après retour à la température de $60^\circ C$, 25 mL d'une solution $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de sulfite de sodium (Na_2SO_3) sont ajoutés et le pH est ajusté à 8 par une solution HCl $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La solution est maintenue une nuit à $0^\circ C$ et le produit est récupéré et séché par filtration sous vide. Le schéma de synthèse est présenté sur la Figure 1. Le rendement (Nb) est de 30% environ.

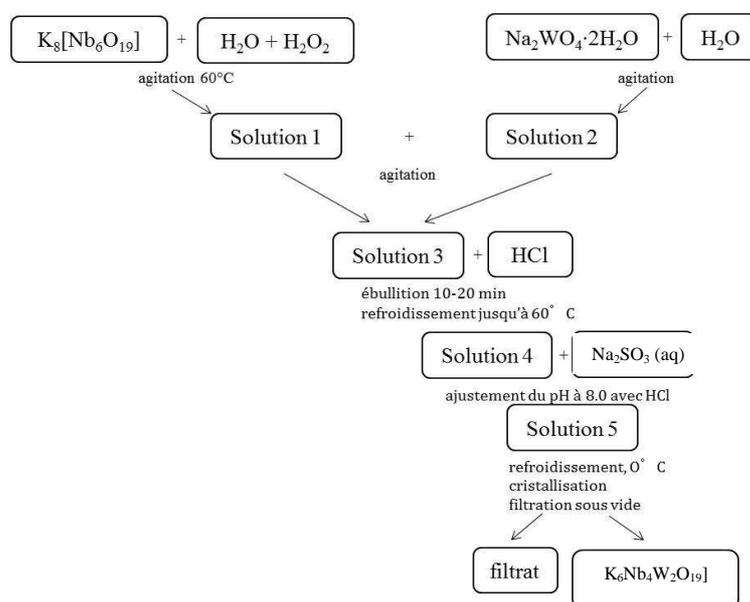


Figure 1. Schéma de synthèse de $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$.

Le sel $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$ se présente sous la forme d'aiguilles transparentes qui s'effleurissent facilement. Ce sel peut être également obtenu comme produit secondaire de la synthèse de $TMA_5[Nb_3W_3O_{19}]$.

1.1.3. $TMA_5[Nb_3W_3O_{19}] \cdot xH_2O$

Le protocole de synthèse est le suivant :

$4 \cdot 10^{-3}$ mol de $K_8[Nb_6O_{19}]$ sont dissouts dans 150 mL d'eau avec 6 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30%). La solution est laissée sous agitation et chauffage modéré ($60^\circ C$) jusqu'à dissolution complète du sel de potassium. On y ajoute ensuite une solution de 16.52 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ dissout dans 50 mL d'eau. La solution est acidifiée par environ 8 mL d'une solution HCl $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et portée à ébullition pendant 4 heures (reflux). Après retour à la température de $60^\circ C$, on y ajoute 25 mL de la solution $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de sulfite de sodium (Na_2SO_3) et le pH est ajusté à 8 par une solution HCl $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La solution est maintenue une nuit à $0^\circ C$ et le produit secondaire $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$ est récupéré sous forme d'aiguilles et séché par filtration sous vide. On additionne alors au filtrat du bromure de tétraméthylammonium solide (TMABr) jusqu'à précipitation totale du sel de $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ (environ 35g). Le schéma de synthèse est présenté sur la Figure 2. Le rendement (Nb) est de 50% environ.

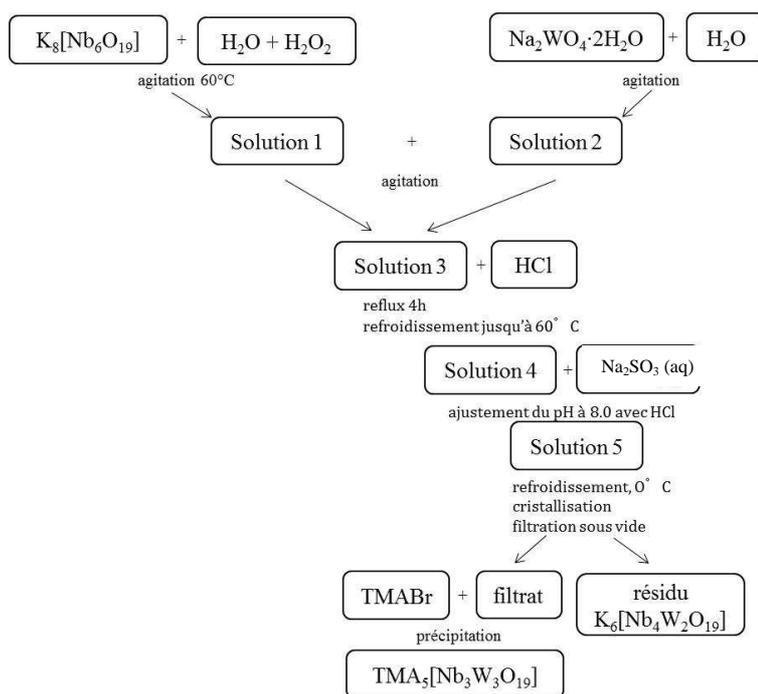


Figure 2. Schéma de synthèse de $TMA_5[Nb_3W_3O_{19}]$.

1.2. Sels de nickel des isopolyanions

Comme l'indique la littérature, il est possible de synthétiser les sels de nickel des hétéropolyanions comme $Ni_{3/2}[PW_{12}O_{40}]$, $Ni_2[SiW_{12}O_{40}]$ ou $Ni_3[PW_{11}NiO_{40}H]$ [2]. Les sels

de nickel des isopolyanions de type Lindqvist nous permettraient de mettre le promoteur de la phase active directement dans la structure hétéropolyanionique. Comme l'indique la littérature [3, 4], l'introduction du promoteur au sein de la même molécule avec le précurseur de la phase active devrait permettre une meilleure dispersion et un meilleur effet de promotion. Ainsi, l'obtention de ces sels de nickel était une des parties importantes de ce travail. Plusieurs essais ont été effectués afin d'introduire le nickel dans la même entité que le polyanion. Deux méthodes ont été sélectionnées – les synthèses directes en remplaçant l'agent précipitant TMABr par différents précurseurs du nickel et les échanges entre les HPA NbW et le perchlorate de nickel $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

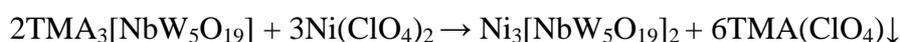
1.2.1. Synthèses directes

Dans ces synthèses nous cherchons à précipiter un sel de nickel en remplaçant le bromure de tétraméthylammonium (le précurseur du cation) par le perchlorate de nickel $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, le chlorure de hexaamminonickel (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, l'acétate de nickel $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}$ ou encore l'acétylacétonate de nickel $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$. Au cours de ces synthèses, des précipités apparaissent mais comme le montrent, à titre d'exemple, les spectres Raman des produits de synthèse de $\text{Ni}_3[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]_2$ reportés sur la Figure 4 en Annexe 1, le produit désiré n'est jamais obtenu, et ceci quel que soit le composé initial.

Cette voie de synthèse directe a donc été abandonnée.

1.2.2. Echanges

Des échanges ioniques en solution, ont été tentés en utilisant le perchlorate de nickel selon la réaction suivante :



Dans cette réaction, la précipitation du perchlorate de tétraméthylammonium, qui est un composé peu soluble, doit permettre la formation du sel de nickel en solution. Les isopolyanions solides ou en solution sont ajoutés lentement à une solution contenant le perchlorate de nickel (avec ou sans chauffage). Mais, quel que soit l'essai, les échanges entre ions n'ont pas lieu en raison d'une hydrolyse du niobium qui conduit à la formation d'un gel. Le remplacement du perchlorate de nickel par un composé moins polarisant - le perchlorate

de tris-éthylène diamine nickel (*attention ! le produit dangereux et explosif*) n'a pas donné de meilleur résultat.

La deuxième approche a été basée sur les synthèses des complexes amino-cuivre des anions de type Lindqvist proposées par Anderson et al. [5]. Ils ont réussi à isoler et définir les structures cristallines des complexes représentés par des formules $\{[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ et $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$. Dans ce cas, les auteurs utilisent un cation moins polarisant Cu^{2+} complexé par l'éthylène diamine. L'emploi d'un cation moins polarisant pourrait éviter la destruction de l'isopolyanion NbW et l'hydrolyse du niobium. Nous avons tenté de synthétiser les complexes contenant du nickel en remplaçant les précurseurs de cuivre proposés par Anderson et al. [5] par des précurseurs similaires de nickel. Le temps de cristallisation est très long et les rendements extrêmement faibles. Nous avons réussi à isoler quelques cristaux de formule supposée $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]_2$ dont les spectres Raman et IR sont présentés sur la Figure 4 en Annexe 1. Ces synthèses semblent intéressantes du point de vue de la caractérisation des monocristaux mais la complexité des synthèses et les faibles rendements les éliminent comme voie de synthèse des précurseurs de la phase active pour la préparation des catalyseurs.

1.3. Caractérisation d'isopolyanions mixtes niobium-tungstène

Les composés massiques ont été caractérisés par plusieurs méthodes telles que les spectroscopies de vibrations Raman et Infra-Rouge, la diffraction des rayons X, l'étude cristallographique pour le composé $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ et l'analyse thermogravimétrique.

1.3.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge

Les spectres Raman sont enregistrés entre 200 et 1100 cm^{-1} , domaine correspondant aux vibrations métal-oxygène. La comparaison des spectres Raman des composés $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ est présentée sur la Figure 4 et la comparaison des fréquences expérimentales avec celles de la littérature est reportée dans le Tableau 1.

Dans la structure de type Lindqvist $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ les 19 atomes d'oxygène appartiennent aux 3 groupes:

- ❖ 1 atome central, commun aux 6 octaèdres (O_c),
- ❖ 12 atomes pontés, communs à deux octaèdres (O_b),

- ❖ 6 atomes terminaux, lié seulement à un atome métallique (O_t).

La nomenclature des atomes est présentée sur la Figure 3.

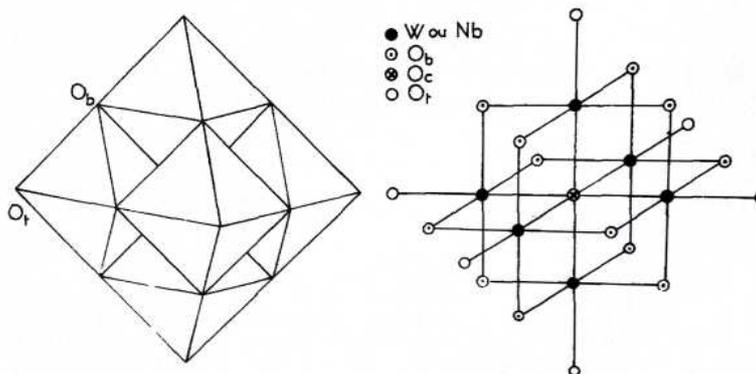


Figure 3. Atomes d'oxygène dans la structure de type Lindqvist reproduit d'après [6].

Peu de références concernant les HPA à base de niobium et tungstène sont disponibles dans la littérature [1, 6-8]. Rocchiccioli-Deltcheff et al. [6] ont observé des analogies entre les différents spectres Raman des composés $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ de type Lindqvist avec une évolution constante vers le spectre du dernier composé de la famille $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ en fonction de x . Ainsi, ils ont initialement proposé que les anions $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ puissent posséder la structure de l'hexatungstate $[W_6O_{19}]^{2-}$ dans laquelle les atomes de tungstène sont progressivement remplacés par les atomes de niobium. Dans ce travail, nous avons également observé que l'allure des spectres est conservée d'un complexe à l'autre (Fig. 4). D'après Rocchiccioli-Deltcheff et al. [6], pour tous les anions contenant des éléments des groupes V (Nb) et VI (W), les bandes de hautes fréquences des spectres Raman et Infra-Rouge ($850-1000\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations terminales métal-oxygène. A forte teneur en tungstène, les spectres Raman sont dominés par la raie correspondant à la vibration terminale $W=O_t$. L'intensité de la raie $W=O_t$ est plus importante que celle de $Nb=O_t$ même pour les ratios Nb/W élevés et s'explique par une plus forte polarisabilité du W dans la liaison $W=O_t$ comparée à la polarisabilité du Nb dans la liaison $Nb=O_t$. La fréquence de vibration $W=O_t$ se déplace vers de plus bas nombres d'onde avec la diminution de la teneur en tungstène (l'augmentation de la teneur en niobium), soit :

- ❖ $x = 0 \rightarrow TMA_2[W_6O_{19}]$ 1001 cm^{-1}
- ❖ $x = 1 \rightarrow TMA_3[NbW_5O_{19}]$ 981 cm^{-1}
- ❖ $x = 2 \rightarrow TMA_4[Nb_2W_4O_{19}]$ 980 cm^{-1}

❖	$x = 3 \rightarrow \text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$	964 cm^{-1}
❖	$x = 4 \rightarrow \text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$	929 cm^{-1}

La raie qui correspond à la vibration asymétrique $\nu_{\text{as}}\text{W}=\text{O}_t$ se déplace également vers de plus bas nombres d'onde avec la diminution de la teneur en tungstène. Ainsi, pour $\text{TMA}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ cette raie est située à 977 cm^{-1} et pour $\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ à 937 cm^{-1} . La comparaison des spectres de $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ et $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ montre que les vibrations $\text{M}=\text{O}_t$ apparaissent à de plus bas nombres d'onde pour le niobium (883 cm^{-1}) que pour le tungstène (1001 cm^{-1}) ce qui est en accord avec le caractère plus ionique de la liaison Nb-O.

Si on compare les isopolyanions de même contre-ion, le remplacement de W par Nb conduit formellement à un abaissement de la symétrie, par exemple l'anion $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ possède une symétrie C_{4v} et $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ C_{2v} . Simultanément, la redistribution de l'énergie potentielle conduit à un mélange partiel des vibreurs $\text{W}=\text{O}_t$ et $\text{Nb}=\text{O}_t$. En conséquence, les constantes de force des vibreurs $\text{Nb}=\text{O}_t$, par exemple pour les anions $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ ou $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$, sont attendues plus élevées par rapport à $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ et corrélativement les constantes de force des vibreurs $\text{W}=\text{O}_t$ sont attendues plus faibles. Cette évolution des fréquences de $\text{W}=\text{O}_t$ vers les plus bas nombres d'onde avec l'augmentation de la teneur en Nb est clairement observée sur la Figure 4. Cette évolution est moins évidente pour les vibrations $\text{Nb}=\text{O}_t$ qui sont moins intenses. La comparaison des spectres Raman des composés avec différents contre-ions comme $\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ et $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ peut s'avérer plus délicate. Le changement de contre-ion induit un effet supplémentaire et les interactions anion-anion doivent être considérées si le cation est polarisant (comme K^+).

Les raies observées de 400 à 800 cm^{-1} correspondent à des vibrations νMO_b . Les raies situées à de plus basses fréquences à partir de 235 cm^{-1} pour $\text{TMA}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ jusqu'à 281 cm^{-1} pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ correspondent aux vibrations $\nu_s\text{MO}_c$. Ces vibrations sont observées à 267 cm^{-1} pour $\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ et à 277 cm^{-1} pour $\text{TMA}_4[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]$. Pour les sels de TMA, une raie à 946 (949) cm^{-1} est observée et attribuée aux vibrations antisymétriques C – N du cation [9, 10] (Fig. 4 c – f). Pour $\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ cette raie est incorporée dans une raie plus large.

Les évolutions des spectres Raman sont conformes à celles attendues et la comparaison des données expérimentales avec les valeurs de référence permettent de conclure à la formation des hétéropolycomposés $[\text{Nb}_6\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ (Tableau 1).

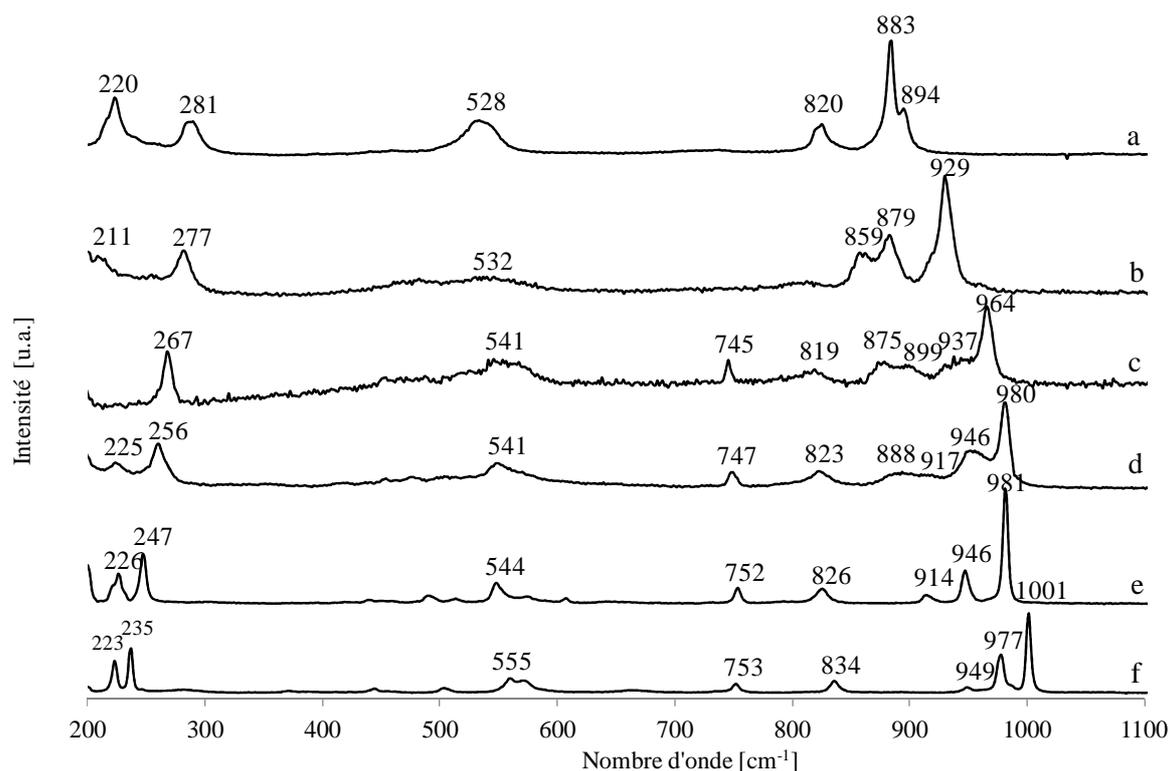


Figure 4. Comparaison des spectres Raman des composés $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$: (a) $K_8[Nb_6O_{19}]$ (b) $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$ (c) $TMA_5[Nb_3W_3O_{19}]$ (d) $TMA_4[Nb_2W_4O_{19}]$ (e) $TMA_3[NbW_5O_{19}]$ (f) $TMA_2[W_6O_{19}]$.

Les spectres Infra-Rouge sont enregistrés entre 400 et 1100 cm^{-1} pour permettre d'identifier les vibrations métal-oxygène. La comparaison des spectres IR est présentée sur la Figure 5 et la comparaison des valeurs expérimentales avec celles issues de la littérature est reportée dans le Tableau 2.

Tableau 1. Fréquences de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman des composés $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$.

$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$		$[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$		$[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$		$[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$		$[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$		$[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$		attribu- tion**
exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	
1001	1001											$\nu_s \text{W-O (t)}$
977	976	981	984	980	981	964	969	929	930			
		949	949	946	949	937	947					TMA
		914	918	917	918							$\nu_s \text{Nb-O (t)}$
					911							
						892	900			894	900	$\nu_{\text{Nb-O-Nb}}$
				888		875	883	879	883	883		$\nu_s \text{Nb-O (t)}$
								859	860			$\nu_{\text{as Nb-O (t)}}$
834	841	826	828							820	830	$\nu_s \text{Nb-O (c)}$
				823	822	819	820	808	809			$\nu_s \text{W-O (c)}$
753	755	752	756	747	753	745	747					TMA
654	660	605										$\nu_{\text{M-O-M}}$
	598											
566	560	568				560	568					ν_{WOb}
555												
		544	550	541	548	541	548					$\delta_{\text{M-O-M}}$
								532	536	528	536	$\delta_{\text{Nb-O-Nb}}$
501	505	507										
		488	493					474	478		465	ν_{WOb}
443	442											
366												
273	272							277	280	281	285	$\nu_s \text{MO}_c$
				256	261	267	269					
		247	249									
235	235											
223	222	226	229	225				211		220	217	$\delta_{\text{M-O-M}}$

* exp – résultats expérimentaux, ** lit. – données de la littérature [1, 6, 7]

Les spectres Infra-Rouge révèlent aussi la présence des bandes métal-oxygène caractéristiques [1, 6, 8] des composés $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ ce qui confirme la validité des synthèses. La vibration caractéristique W=O_t a été observée à 982 cm^{-1} pour l'isopolyanion $\text{TMA}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$. Cette bande se déplace vers de plus bas nombres d'onde avec la diminution de la teneur en tungstène jusqu'à une valeur de 933 cm^{-1} pour le composé $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$. Les vibrations Nb=O_t sont observées aux alentours de 856 cm^{-1} pour $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ et elles se déplacent vers de plus hauts nombres d'onde avec la diminution de la teneur en niobium en atteignant 895 cm^{-1} pour $\text{TMA}_4[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]$. Les bandes observées vers $900\text{-}920 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations $\nu_{\text{M=O}_t}$. Une bande correspondant à la présence du cation TMA est observée vers 795 cm^{-1} pour les composés contenant des quantités significatives de TMA. Les bandes à $700\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$ et $530\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations ν_{MO_b} et à 440 cm^{-1} aux vibrations ν_{MO_c} . Comme précédemment observé pour les spectres Raman, les vibrations terminales W=O_t se déplacent également vers de plus bas nombres d'onde avec la diminution de la teneur en tungstène. Les différences éventuelles entre les valeurs expérimentales en spectroscopie

Raman et Infra-Rouge et les données de la littérature peuvent être dues aux différents degrés d'hydratation ou de protonation des composés [6].

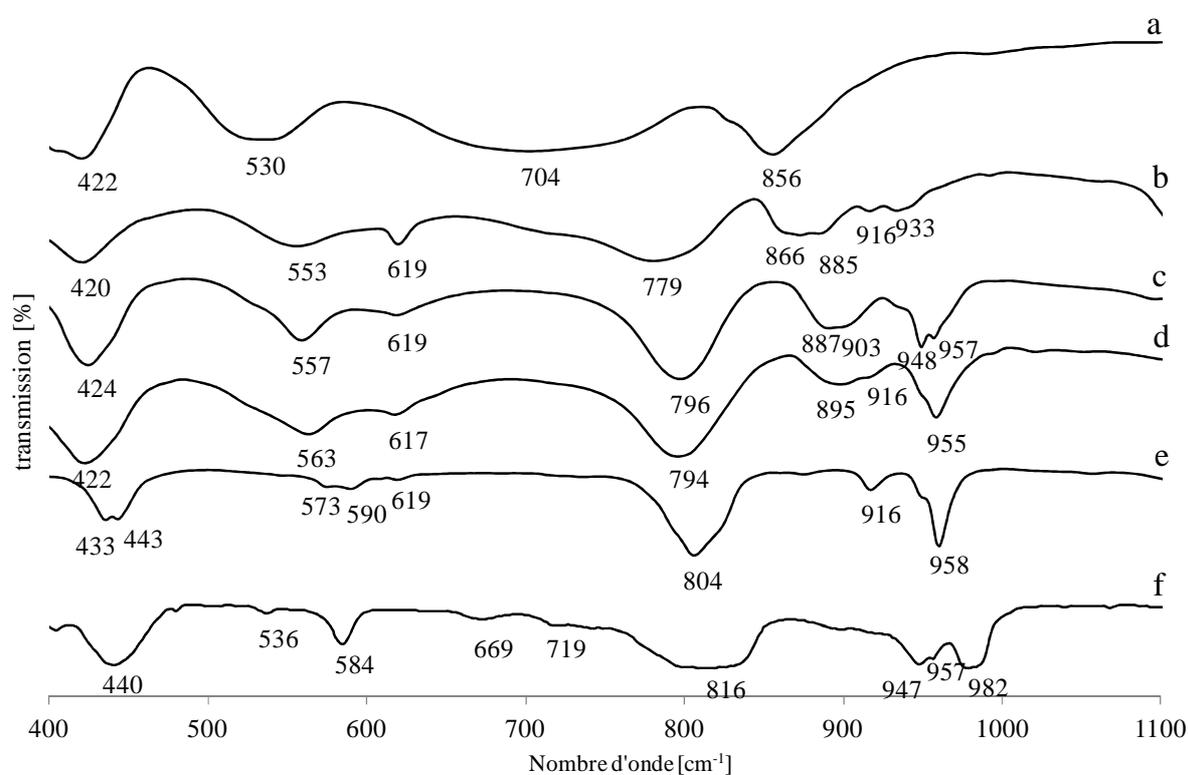


Figure 5. Comparaison des spectres IR des composés $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$: (a) $K_8[Nb_6O_{19}]$ (b) $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$ (c) $TMA_5[Nb_3W_3O_{19}]$ (d) $TMA_4[Nb_2W_4O_{19}]$ (e) $TMA_3[NbW_5O_{19}]$ (f) $TMA_2[W_6O_{19}]$.

Tableau 2. Fréquences de vibrations (en cm^{-1}) des spectres IR des composés $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$.

$[NbW_5O_{19}]^{3-}$		$[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$		$[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$		$[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$		$[Nb_6O_{19}]^{8-}$		attribution**
exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	exp.*	lit.**	
958	960	955	960	957	968					$\nu_{W-O(t)}$
				948	948					TMA
				933	938	933	935			$\nu_{W-O(t)}$
916	918	916	915	903	890	916	918			$\nu_{as\ W-O(t)}$
		895	900	887		885	888			$\nu_{Nb-O(t)}$
						866	865	856	860	$\nu_{Nb-O(t)}$
804	800	794	800	796	798					$\nu_{W-O(b)}$
						779	778			ν_{M-O-M}
								704	700	$\nu_{Nb-O(b)}$
619		617	610	619	615	619				ν_{W-Oc-W}
590	588									
573	572	563	565	553	558	553	550			
								530	532	
443	442									
433		422	428	420	428	420	425	422	420	

* exp – résultats expérimentaux, ** lit. – données de la littérature [6]

En conclusion, les spectroscopies Raman et Infra-Rouge semblent indiquer que les hétéropolycomposés $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ souhaités ont bien été formés, leurs spectres correspondant aux valeurs de référence.

1.3.2. Diffraction des rayons X et étude cristallographique

Les composés massiques ont été analysés en diffraction des rayons X. L'anion $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ a pu être obtenu sous forme de monocristaux et une étude cristallographique complète a été effectuée. La formule générale qui a pu être proposée est $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$, indiquant que le sel est un sel mixte de potassium et de tétraméthylammonium.

Les données de la structure cristalline sont présentées dans le Tableau 3. Les paramètres de l'affinement sont reportés dans les Tableaux 1-4 dans l'Annexe 1. La structure cristalline est composée d'une unité Lindqvist indépendante, deux ions TMA^+ et un ion K^+ arrangées selon une symétrie cubique (groupe d'espace: Fm-3m , $R_1(\text{F})_{\text{toutes réflexions}} = 2.14\%$). Dans les anions, Nb et W sont désordonnés sur une position 24(e) et leurs taux d'occupation respectifs sont affinés à Nb:W = 22(1%):78(1)%. Dans les derniers cycles, leurs taux ont été affinés à Nb:W = 16.6(1%):83.3(1)% sans changement significatif dans le procès de convergence. Si on considère une unité Lindqvist comme un super-octaèdre, chacun des six sommets extérieurs est lié à un cation K^+ ($\text{K-O} = 2.8557(7)$, Fig. 6), de façon que K^+ soit au centre de l'octèdre KO_6 . De plus, huit cations de tétraméthylammonium entourent chaque HPA avec les faces C_3 parallèles aux faces du super-octaèdre. La Figure 7 représente une projection de la structure cristalline le long de la direction [101].

Le diagramme de poudre théorique de $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$ a été généré à partir des données cristallographiques (paramètres de maille et symétrie) obtenues sur le monocristal. Ce diagramme correspond parfaitement au diagramme de poudre expérimental de $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$, comme le montre la Figure 8. Cette correspondance indique une préparation homogène du solide $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$.

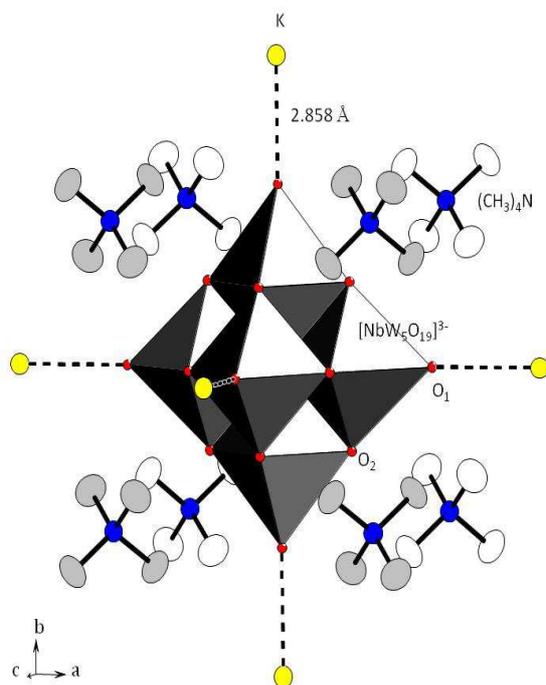


Figure 6. Interactions entre les unités HPA et les contre-cations K^+ and $(CH_3)_4N^+$.

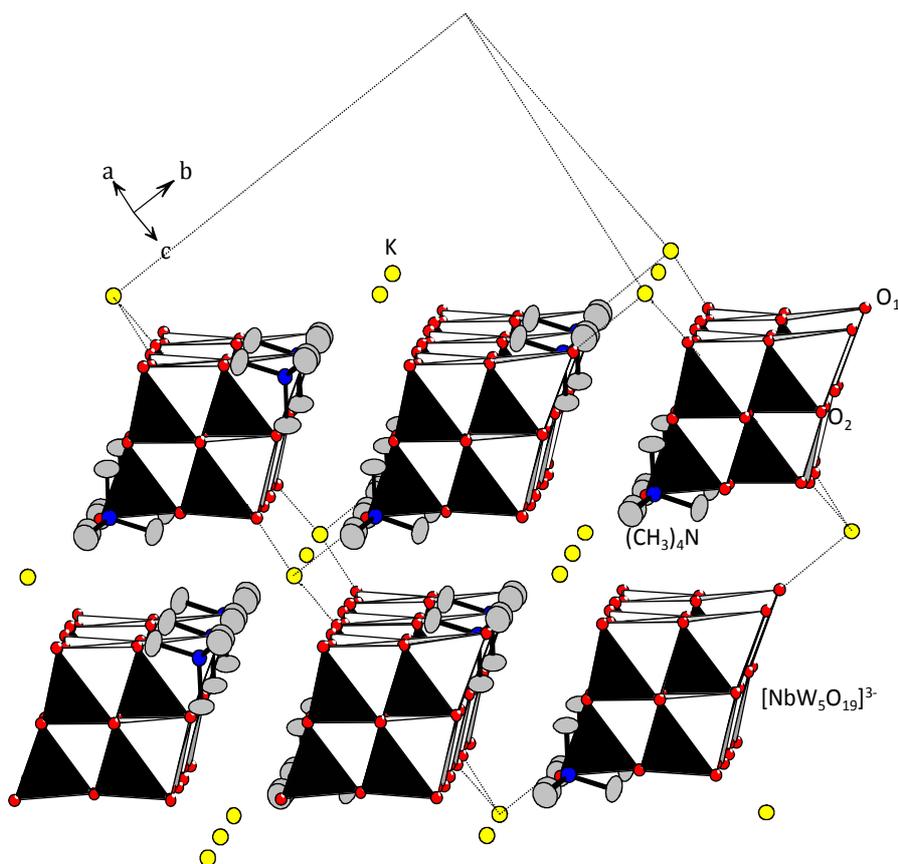
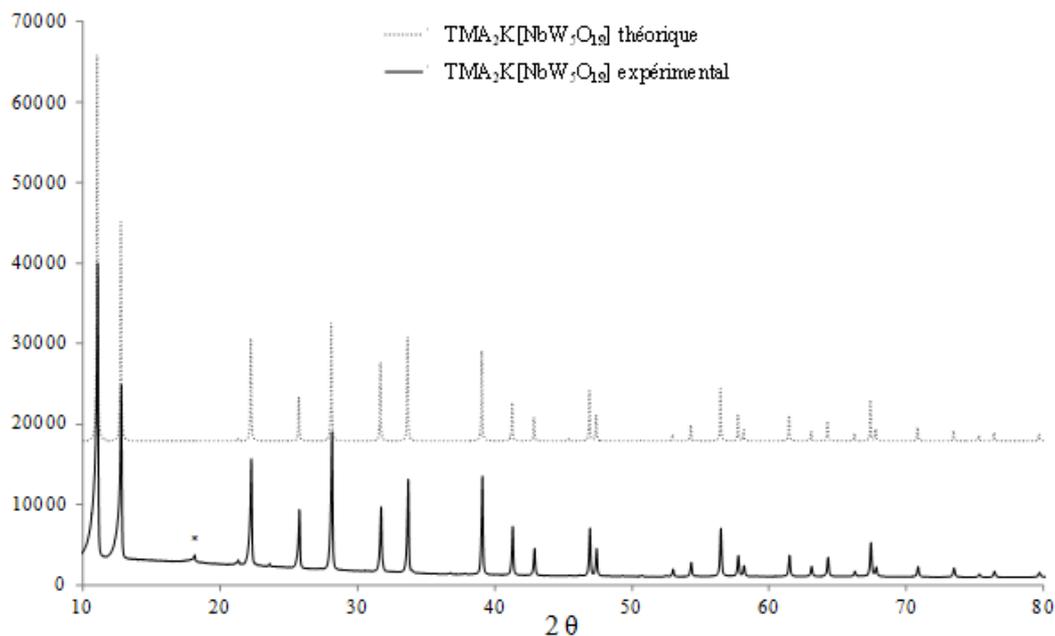


Figure 7. Arrangements des unités HPA le long de la direction $[101]$.



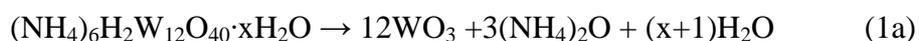
*impuretés

Figure 8. Comparaison des diagrammes de poudre théorique et expérimental pour $TMA_2K[NbW_5O_{19}]$.

1.3.3. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des composés massifs a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette analyse nous permettra également d'appréhender la nature des espèces tungstiques après séchage ou calcination des catalyseurs sous forme oxyde. L'analyse du métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, utilisé comme précurseur pour la préparation des catalyseurs de référence, est décrite en premier lieu (Fig. 9). Ensuite, sont analysées les courbes ATG des sels de potassium - $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ et $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$ (Fig. 10), puis celles des sels de tétraméthylammonium - $[NbW_5O_{19}]^{3-}$, $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ et $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ (Fig. 11). Les analyses thermiques différentielles (ATD) sont présentées pour les solides : MTA, les sels de TMA - $[NbW_5O_{19}]^{3-}$ et $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ et les sels de potassium - $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ et $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$.

Sur la Figure 9, la décomposition complète de $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ a lieu après $280^\circ C$ et peut être décrite par l'équation formelle suivante :



Le composé $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ est instable et il se décompose en $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. L'équation (1a) peut être alors écrite :

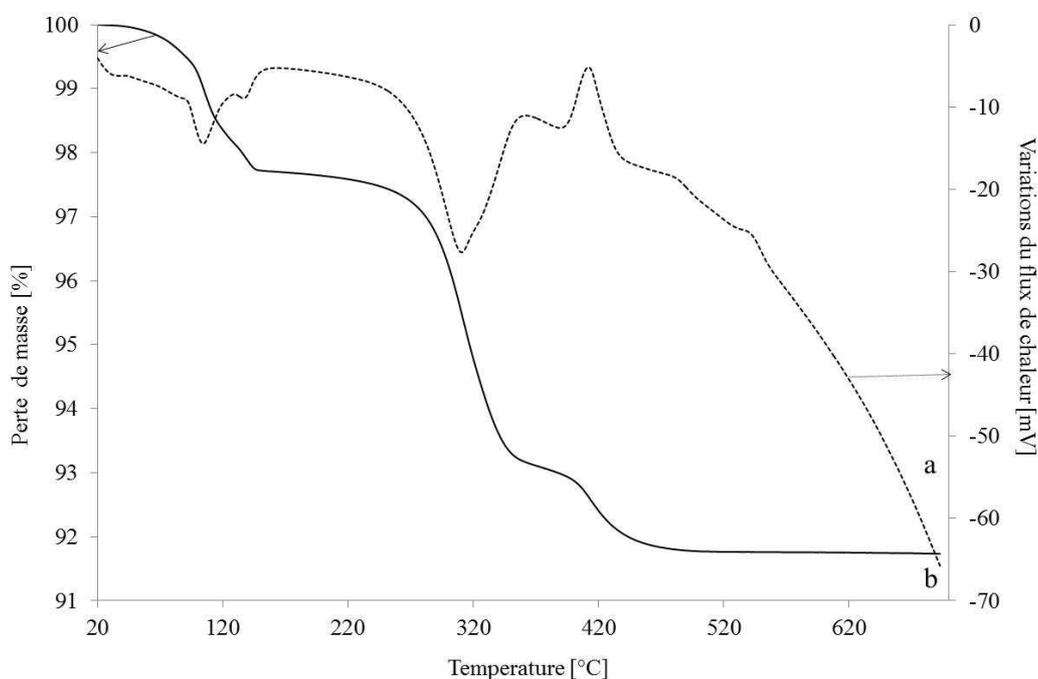
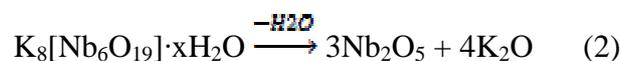


Figure 9. Courbes ATD/ATG du métatungstate d'ammonium: (a) ATD (b) ATG.

La courbe ATG montre trois pertes de masse qui correspondent à la perte d'eau et/ou d'ammoniac. Ces pertes de masse sont caractérisées par des pics endothermiques observés en ATD (le troisième pic étant certainement incorporé dans le pic exothermique). Ainsi, en supposant que la formule de départ est $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la première perte correspond à 4 molécules d'eau et la deuxième perte à 6 molécules d'ammoniac et 2 molécules d'eau. Par conséquent, après la perte de 6 molécules d'eau et 6 molécules d'ammoniac, le pseudo plateau à 340°C correspond à la formation du trioxyde de tungstène hydraté $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les deux molécules d'eau restantes sont éliminées après 380°C comme indiqué par la perte de masse enregistrée par l'ATG. Simultanément, le pic exothermique en ATD correspond à la cristallisation de WO_3 . La même gamme de température de cristallisation du WO_3 est notée par Marashi et al. [11] pour la décomposition thermique du paratungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$.

La Figure 10 présente le profil thermogravimétrique du sel de potassium de $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Jusqu'à 220°C la perte d'eau de cristallisation présente dans la structure hydratée de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est observée. Selon l'équation formelle :



la perte totale de masse de 12.3% est attribuée à la perte d'eau. Cette perte a lieu en deux étapes confirmées par deux pics endothermiques en ATD à 80 et 210°C . La perte totale correspond à 9 molécules d'eau.

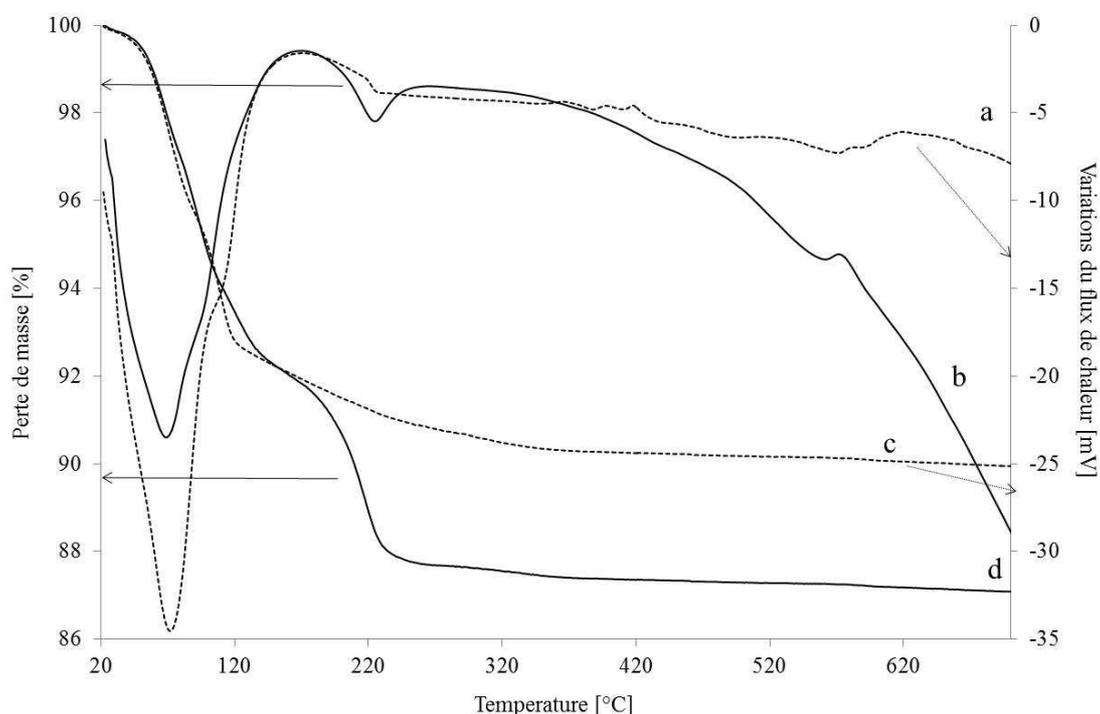


Figure 10. Comparaison des courbes ATG/ATD des sels de potassium des isopolyanions $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$: (a) ATD de $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ (b) ATG de $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ (c) ATD de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ (d) ATG de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$.

La courbe ATG du sel de potassium de $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ (Fig. 10) montre une perte de masse continue jusqu'à 350°C . Cette perte de masse est très importante jusqu'à 100°C et est corrélée avec un pic endothermique observé en ATD. Si on suppose que le sel se décompose selon l'équation :



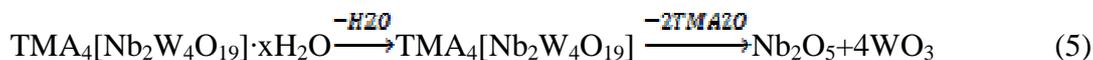
la perte totale de 9.7% correspond alors à la perte de 7 molécules d'eau. La courbe ATD de ce composé ne montre pas de pic correspondant à la cristallisation du trioxyde de tungstène.

La Figure 11 présente la comparaison des courbes ATG des sels de tétraméthylammonium. Pour le composé $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$, dont la formule a été déterminée par DRX, en supposant que la décomposition a lieu selon les équations successives suivantes :



la première perte de masse (1.7%) corrélée avec le pic endothermique de l'ATD correspond à la perte d'une molécule d'eau. Ensuite, entre 400 et 420°C une importante perte de masse est observée et corrélée avec un pic exothermique à 420°C qui correspond formellement à la perte de TMA_2O . Cet effet exothermique est expliqué par la combustion du TMA et correspond à une perte de masse de 10.6%. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique de la perte du TMA (10.8%) et confirme clairement la formulation du sel $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$ hydraté une fois.

Le sel de TMA de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ peut se décomposer selon l'équation :



La perte de masse a lieu en plusieurs étapes. La première perte correspond à un pic endothermique en ATD (la courbe n'est pas reportée), et est liée à la perte d'eau. Ensuite, une deuxième perte en deux étapes a lieu. Une première perte entre 380 et 440°C caractérisée par un pic exothermique en ATD est observée puis une deuxième perte entre 440 et 560°C. La perte observée dans la deuxième étape est trop faible (6.1%) pour expliquer la perte de 4 molécules de TMA qui correspondent formellement aux deux molécules TMA_2O comme indiqué par l'équation 5. En prenant en considération une possible présence du potassium comme montré pour l'anion $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$, cette perte peut alors être attribuée à la perte de 0.25 TMA_2O (0.5 TMA). Ainsi, la première étape qui correspond à 4% de perte de masse serait expliquée par l'élimination de 3 molécules d'eau. La formule générale proposée serait alors $\text{TMA}_{0.5}\text{K}_{3.5}[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La décomposition du sel de TMA de $[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$ peut avoir lieu selon l'équation suivante :



Les courbes ATG montrent trois pertes de masse. En suivant le même raisonnement que pour $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, la première perte de masse (6.8%) serait attribuée à l'élimination de 5 molécules d'eau. La deuxième étape composée de deux pertes correspondrait à la perte de 2 molécules de TMA en indiquant ainsi la présence de potassium. Il est possible alors de proposer une formule générale $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

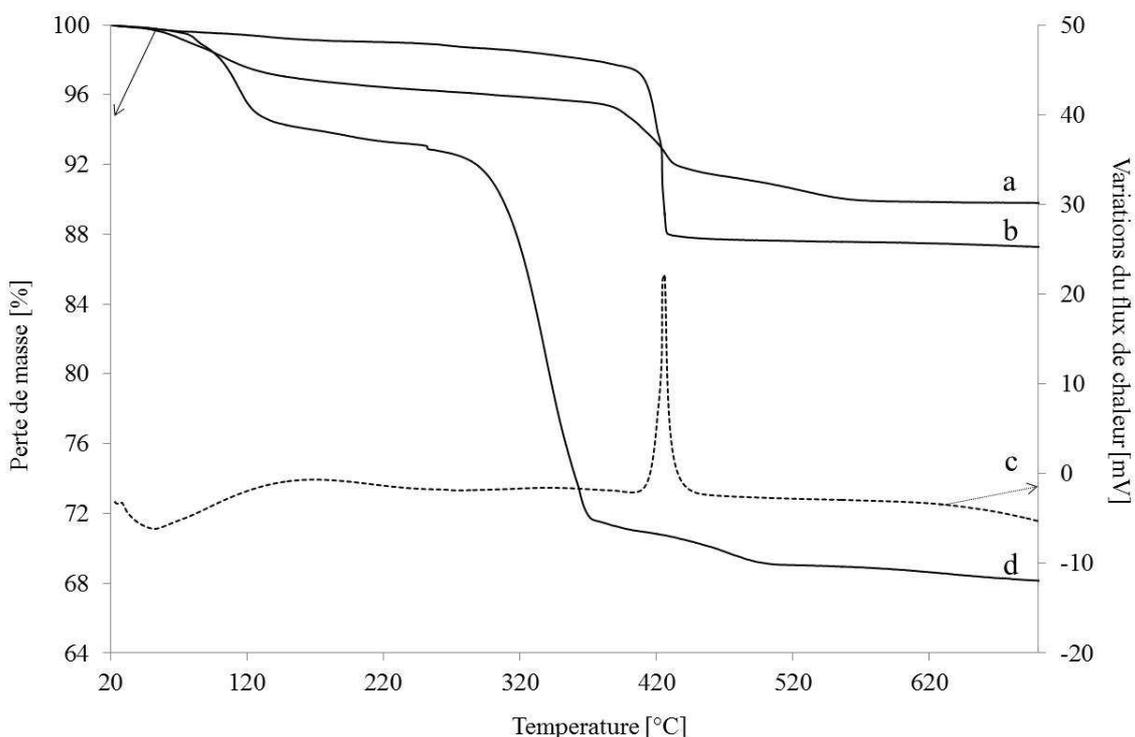


Figure 11. Comparaison des courbes ATG/ATD des sels de tétraméthylammonium des isopolyanions $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$: (a) ATG de $\text{TMA}_4[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]$ (b) ATG de $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$ (c) ATD de $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$ (d) ATG de $\text{TMA}_5[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$.

Les calculs effectués à partir des résultats ATG ont permis de proposer des formulations générales pour les hétéropolycomposés $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ ainsi que leur degré d'hydratation (Tableau 3). Ces formulations ont été proposées en se basant sur des équations hypothétiques dans lesquelles à haute température (700°C), les oxydes mixtes Nb_2O_5 , WO_3 et K_2O sont formés.

D'après ces analyses, on observe que le degré d'hydratation augmente et passe de 1 pour $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ à 9 pour l'isopolyanion $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Par ailleurs, les pertes de masse insuffisantes

pour être attribuées à la combustion du TMA conduisent à proposer des formulations contenant du potassium dans tous les sels NbW. La présence des éléments alcalins a été déjà mise en évidence par XRD et est confirmée par ATG et ATD pour les sels de TMA. Dabbabi et al. [1] et Kaezer-França et al. [12] ont mis en évidence la présence du potassium et sodium provenant respectivement des précurseurs du niobium et du tungstène. Il n'est pas possible de distinguer le potassium et le sodium à partir des analyses thermogravimétriques. Les formules générales sont donc données avec du potassium mais d'après la littérature [1, 12] les atomes de potassium pourraient être partiellement remplacés par le sodium.

Tableau 3. Formules générales proposées pour les isopolyanions NbW.

Composé	Formule générale
$[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$	$\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$	$\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]^{5-}$	$\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$	$\text{TMA}_{0,5}\text{K}_{3,5}\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$	$\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

1.3.4. Etude de la solubilité

Pour préparer les catalyseurs d'hydrotraitement, il est nécessaire de solubiliser les précurseurs pour pouvoir imprégner les supports. Une évaluation de la solubilité des isopolyanions est donc nécessaire. Tous les essais ont mis en évidence la difficulté à dissoudre ces composés. Par ailleurs, comme mis en évidence par ATG les sels de tétraméthylammonium sont en réalité des sels mixtes dont la solubilité est encore plus faible. La solubilité dans l'eau augmente avec la température (chauffage à environ 70°C) mais reste faible. Le Tableau 4 rassemble les valeurs de solubilité dans l'eau des composés étudiés à température ambiante et à 70°C. Dans ce tableau sont également reportées les teneurs atteintes en tungstène et niobium (ramenées en % poids de WO_3 et Nb_2O_5) si l'alumine, dont le volume de reprise à l'eau est égal à $0.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, est imprégnée en une seule fois. Le composé le moins soluble est $\text{TMA}_2\text{K}[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$ et le plus soluble $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$. La solubilité des composés $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ augmente avec la teneur en niobium. Les composés les plus solubles sont $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ et $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ qui ont alors été sélectionnés comme précurseurs de la phase active.

Tableau 4. Solubilité des différents sels de type Lindqvist dans l'eau.

Composé		solubilité		teneur correspondante	
		mol W/L	mol Nb/L	WO ₃ [%]	Nb ₂ O ₅ [%]
TMA ₂ K[NbW ₅ O ₁₉]	T.amb.	2.0·10 ⁻³	4.0·10 ⁻⁴	0.04	0.004
TMA ₂ K[NbW ₅ O ₁₉]	70°C	4.0·10 ⁻³	8.0·10 ⁻⁴	0.08	0.008
TMA _{0.5} K _{3.5} [Nb ₂ W ₄ O ₁₉]	T.amb.	5.0·10 ⁻³	2.5·10 ⁻³	0.1	0.025
TMA _{0.5} K _{3.5} [Nb ₂ W ₄ O ₁₉]	70°C	0.02	0.01	0.4	0.1
TMA ₂ K ₃ [Nb ₃ W ₃ O ₁₉]	T.amb.	0.05	0.05	1.0	0.25
TMA ₂ K ₃ [Nb ₃ W ₃ O ₁₉]	70°C	0.1	0.1	2.0	0.5
K ₆ [Nb ₄ W ₂ O ₁₉]	T.amb.	0.07	0.14	1.5	0.38
K ₆ [Nb ₄ W ₂ O ₁₉]	70°C	0.15	0.3	3.0	0.76

1.4. Conclusions

Tous les composés de la famille Lindqvist [Nb_xW_{6-x}O₁₉]^{(2+x)-} avec les valeurs de x = 0 à 4 et 6 ont été synthétisés. Les composés sont obtenus sous forme de sels de potassium (éventuellement sodium) et/ou de tétraméthylammonium (TMA). De nombreux essais de synthèses directes et d'échanges ioniques ont montré qu'il n'est pas possible d'introduire le nickel en contre-cation dans la structure isopolyanionique, du moins de façon quantitative.

Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopies Raman et Infra-Rouge qui ont permis de conclure à la formation des composés voulus et donc à la maîtrise des synthèses. La Diffraction des Rayons X, sur monocristal, du sel de l'anion [NbW₅O₁₉]³⁻ a permis de déterminer la structure exacte de ce composé et de proposer sa formule générale – TMA₂K[NbW₅O₁₉]. L'ensemble des conditions de la préparation répond à cette formulation. L'étude des composés par ATD et ATG a permis d'évaluer le degré d'hydratation et de proposer des formulations pour tous les autres sels. Il est à noter que tous les sels de tétraméthylammonium sont en réalité des sels mixtes de TMA et K. Finalement, l'étude de la solubilité a montré, comme attendu, une faible solubilité des composés dans l'eau. Cette étude a permis de sélectionner deux composés les plus solubles appartenant à la famille des isopolyanions de Lindqvist comme précurseurs de la phase active - **K₆[Nb₄W₂O₁₉]** et **TMA₂K₃[Nb₃W₃O₁₉]**.

2. Catalyseurs à base d'hétéropolyanions

Dans cette partie du travail, les catalyseurs préparés à partir d'isopolyanions $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ sont présentés et caractérisés. Les catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie Raman, XPS et Microsonde de Castaing (EPMA - Electron Probe Micro-Analysis).

2.1. Préparation des catalyseurs

La première série de catalyseurs a été préparée avec une teneur en tungstène de 8% en masse de WO_3 sur les catalyseurs finaux. La solubilité des composés isopolyanioniques étant faible, les catalyseurs à base de $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ et $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ ont été préparés en 4 imprégnations successives séparées par des étapes de maturation de 8 heures en atmosphère humide et suivies par des séchages réalisés à 90°C . Les catalyseurs de référence ont été préparés avec des teneurs équivalentes en tungstène, niobium et nickel à partir du métatungstate d'ammonium hydraté (MTA - $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), de l'oxalatoniobate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$) et du nitrate de nickel ($(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$). Le support utilisé est une alumine, fournie par l'IFP EN. Ce support a une surface spécifique de $265 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, un volume poreux de $0.79 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ et un volume de reprise à l'eau de $0.8 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Le diamètre moyen des pores selon la désorption BJH est d'environ 8 nm.

Après chaque étape d'imprégnation à sec, les catalyseurs sont mis à maturer pendant 2 heures en atmosphère humide et ensuite séchés à 90°C pendant 8 heures dans une étuve. Ensuite les catalyseurs sont éventuellement calcinés sous air à 450°C durant 2h15, avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les catalyseurs promus par le nickel ont été préparés pour les rapports $\text{Ni}/\text{W}=0.3$ et $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Nb})=0.3$. L'imprégnation par la solution de précurseur de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée après le séchage final. Après maturation et séchage, les catalyseurs ont été éventuellement calcinés à 450°C . Les catalyseurs préparés par la voie HPA sont étudiés à l'état séché et calciné et les catalyseurs de référence à l'état calciné. Les étapes de la préparation des catalyseurs sont illustrées sur la Figure 12.

Les catalyseurs de référence ont également été préparés avec une teneur en WO_3 de 15% et un ratio $\text{Nb}/\text{W} = 1$ (égal à celui de l'hétéropolyanion $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$), sous forme non-promue et promue par du nickel avec les rapports $\text{Ni}/\text{W} = 0.3, 0.6$ et 0.9 comme ceux utilisés pour la préparation des catalyseurs Nb_4W_2 et Nb_3W_3 .

Par ailleurs, les catalyseurs de référence NiW ne contenant pas de niobium ont été préparés pour une teneur en WO_3 de 8 et 15% et des ratios Ni/W de 0.3 et 0.6.

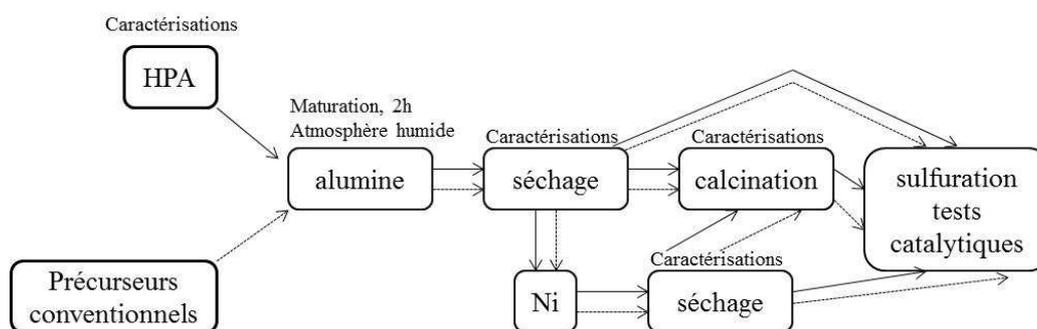


Figure 12. Schéma de préparation des catalyseurs NbW.

2.2. Nomenclature

Les catalyseurs sélectionnés préparés à partir d'isopolyanions sont notés Nb3W3 et Nb4W2. Les catalyseurs de référence préparés à partir de précurseurs conventionnels pour Nb3W3 et Nb4W2 sont notés refNb3W3 et refNb4W2. Pour les solides contenant du nickel, deux rapports ont été utilisés: $Ni/W=0.3$ et $Ni/(W+Nb) = 0.3$ ce qui correspond aux valeurs Ni/W suivantes :

- ❖ Pour les catalyseurs Nb3W3 : $Ni/W = 0.3$ et $Ni/(W+Nb) = 0.3$ soit $Ni/W = 0.6$
- ❖ Pour les catalyseurs Nb4W2 : $Ni/W = 0.3$ et $Ni/(W+Nb) = 0.3$ soit $Ni/W = 0.9$

Les catalyseurs préparés avec la teneur en WO_3 de 15% sont signalés par le suffixe W15. Les catalyseurs à l'état séché sont notés par le symbole S et à l'état calciné par le symbole C.

L'ensemble des catalyseurs avec leur nomenclature est reporté dans le Tableau 5.

Tableau 5. Nomenclature des catalyseurs NbW.

Nom du catalyseur	Précurseurs	Etat	Teneur en WO ₃ [%]
Nb3W3 (S, C)	TMA ₂ K ₃ [Nb ₃ W ₃ O ₁₉]	séché, calciné	8
Nb3W3 Ni0.3 (S, C)	TMA ₂ K ₃ [Nb ₃ W ₃ O ₁₉] Ni(NO ₃) ₂	séché, calciné	8
Nb3W3 Ni0.6 (S, C)	TMA ₂ K ₃ [Nb ₃ W ₃ O ₁₉] Ni(NO ₃) ₂	séché, calciné	8
refNb3W3 C	MTA, Nb oxalate	calciné	8
refNb3W3 Ni0.3 C	MTA, Nb oxalate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8
refNb3W3 Ni0.6 C	MTA, Nb oxalate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8
refNb3W3_W15 C	MTA, Nb oxalate	calciné	15
refNb3W3_W15 Ni0.3 C	MTA, Nb oxalate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15
refNb3W3_W15 Ni0.6 C	MTA, Nb oxalate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15
refNb3W3_W15 Ni0.9 C	MTA, Nb oxalate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15
Nb4W2 (S, C)	K ₆ [Nb ₄ W ₂ O ₁₉]	séché, calciné	8
Nb4W2 Ni0.3 (S, C)	K ₆ [Nb ₄ W ₂ O ₁₉], Ni(NO ₃) ₂	séché, calciné	8
Nb4W2 Ni0.9 (S, C)	K ₆ [Nb ₄ W ₂ O ₁₉], Ni(NO ₃) ₂	séché, calciné	8
NiW_W8 Ni0.3 C	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8
NiW_W8 Ni0.6 C	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8
NiW_W15 Ni0.3 C	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15
NiW_W15 Ni0.6 C	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15

2.3. Caractérisations à l'état oxyde

2.3.1. Spectroscopie Raman

Les catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie Raman à l'état séché et calciné. Les Figures 13 et 14 présentent respectivement les spectres Raman des catalyseurs Nb3W3 et Nb4W2.

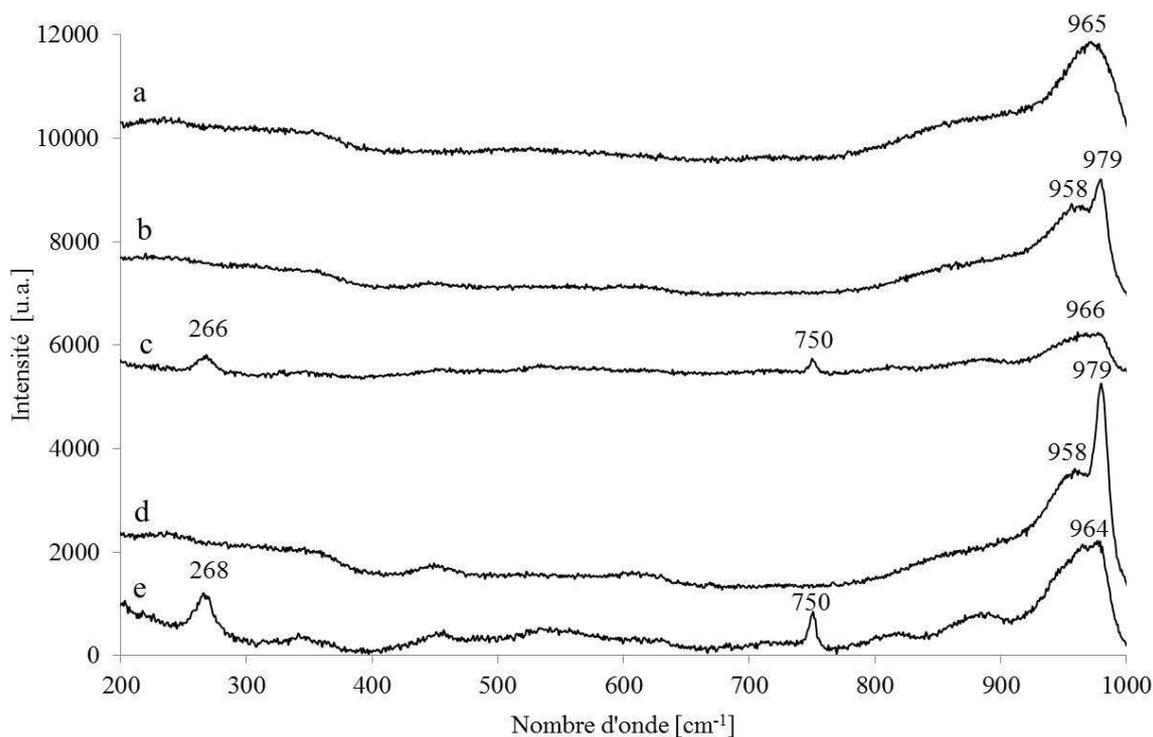


Figure 13. Spectres Raman des catalyseurs Nb₃W₃ : (a) ref Nb₃W₃ (Ni) C (b) Nb₃W₃ Ni C (c) Nb₃W₃ Ni S (d) Nb₃W₃ C (e) Nb₃W₃ S.

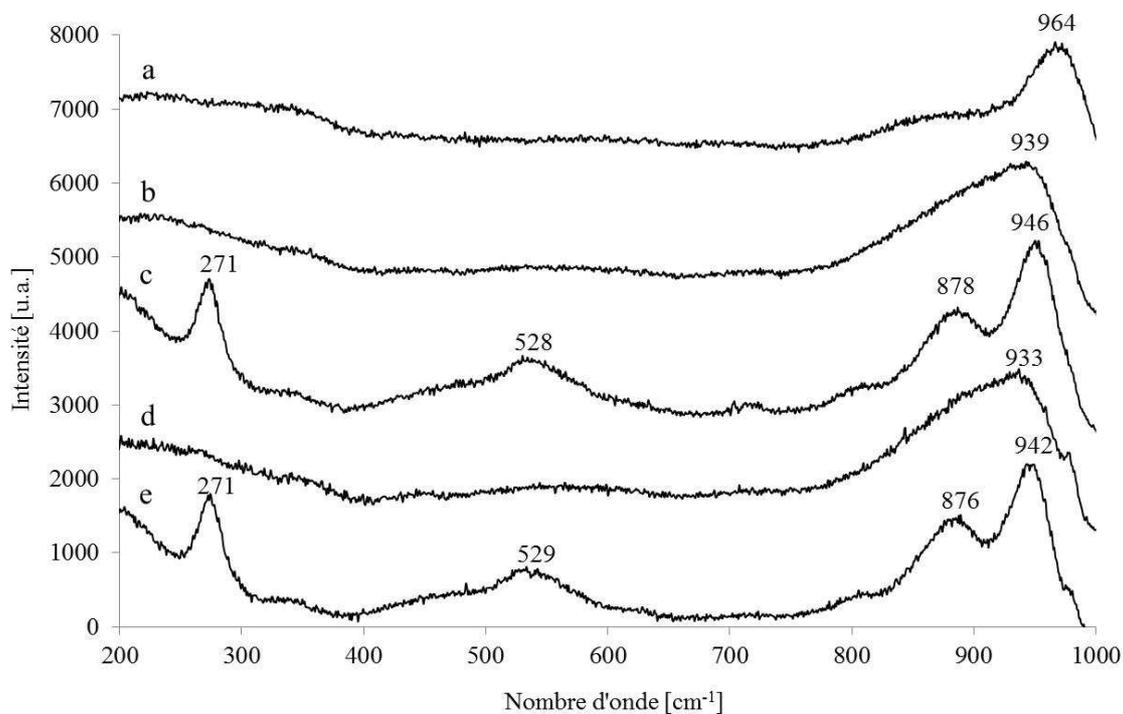


Figure 14. Comparaison des spectres Raman des catalyseurs Nb₄W₂ : (a) ref Nb₄W₂ (Ni) C (b) Nb₄W₂ Ni C (c) Nb₄W₂ Ni S (d) Nb₄W₂ C (e) Nb₄W₂ S.

Les spectres Raman des solides supportés présentent des raies très larges en particulier les raies correspondants aux vibrations terminales. Cet élargissement est habituellement attribué à la dispersion des espèces sur le support. De façon générale, la teneur en nickel n'a aucune influence sur l'allure des spectres Raman.

Pour les catalyseurs séchés à base de $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ (Fig. 13), l'observation des raies à 964 (966), 750 et 266 (268) cm^{-1} permet de conclure à la conservation de l'isopolyanion après séchage. Il en est de même pour les catalyseurs séchés à base de $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ où l'observation dans les spectres Raman des raies principales caractéristiques de $[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]^{6-}$ (942 cm^{-1} , 878 cm^{-1} , 528 cm^{-1} , 271 cm^{-1}) est en accord avec la présence de l'isopolyanion après séchage (Fig.13).

Pour les catalyseurs calcinés (Fig.14), le spectre Raman du catalyseur de référence à base de metatungstate d'ammonium et d'oxalatonibate d'ammonium présente une large bande centrée sur 960 cm^{-1} attribuée à une phase polytungstate [13, 14]. A plus bas nombre d'onde, la bande très large autour de 880 - 900 cm^{-1} est attribuée à l'oxyde de tungstène amorphe mais elle pourrait contenir également une contribution des oxydes de niobium [15]. Les spectres des solides calcinés à base d'isopolyanion sont très similaires, la présence du nickel ne semblant provoquer qu'un élargissement des raies. Par comparaison avec le solide de référence, la raie large pointée vers 979 cm^{-1} et la raie à plus bas nombre d'onde à 958 cm^{-1} dans le spectre de Nb3W3 C ainsi que l'absence des vibrations dues à des liaisons W-O_{(b)(c)} indiquent la présence de la phase polytungstate et polyniobate respectivement (la nomenclature des atomes d'oxygène est présentée sur la Figure 2). Les conclusions de l'étude des catalyseurs calcinés Nb4W2 par spectroscopie Raman (Fig.14) sont les mêmes que celles émises pour le système Nb3W3 avec la formation d'oxydes amorphes de tungstène et de niobium.

2.3.2. XPS

Les catalyseurs préparés à partir d'isopolyanions $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$ et $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ chargés à 8% en WO_3 ont été analysés par XPS, méthode qui permet d'identifier et quantifier les espèces présentes à la surface des solides. Les degrés d'oxydation déterminés pour le tungstène et le niobium sont respectivement +6 et +5 et les exemples des photopics W4f et Nb3d sont présentés respectivement sur les Figures 5 et 6 dans l'Annexe 1. Le Tableau 6 reprend les valeurs obtenues. Les ratios Nb:W sont de 0.7:1.0 et 1.8:1.0 pour

Nb3W3 et Nb4W2 respectivement. La présence des éléments alcalins a été mise en évidence pour les deux catalyseurs. Pour Nb3W3, les ratios K:W et Na:W sont égaux à 1.0:1.0 et 7.7:1.0 et pour Nb4W2 le ratio Na:W est de 8.8:1.0 et K:W de 1.2:1.0. Le potassium et le sodium proviennent des précurseurs de niobium ($K_8[Nb_6O_{19}]$) et de tungstène ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$). La présence des éléments alcalins a été également rapportée dans la littérature [1, 6, 12, 16]. D'après Dabbabi et al. [1], une mole de $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ peut contenir deux moles de potassium et deux moles de sodium et une mole de $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$ - deux moles de potassium et 4 moles de sodium. Dabbabi et al. [1] ont montré que les composés NbW obtenus sont toujours des sels mixtes contenant les cations présents dans la solution (sodium ou potassium). Cependant, les teneurs en ions alcalins obtenues sur les catalyseurs sont plus élevées que les stœchiométries attendues, probablement du fait de la migration des éléments alcalins, en particulier du sodium, à la surface. La quantité de TMA n'a pas été évaluée par cette technique du fait de la présence de carbone de contamination.

Tableau 6. Résultats XPS pour les catalyseurs Nb3W3 et Nb4W2.

Catalyseur	Ratios				
	Nb/W	Nb/W (théorique)	K/W	K/W (théorique)	Na/W
Nb3W3	0.7	1	1	-	7.7
Nb4W2	1.8	2	1.2	3	8.8

2.3.3. Porosimétrie

Le catalyseur Nb3W3 Ni0.6 C et son catalyseur de référence refNb3W3 Ni0.6 C chargés à 8% en WO_3 ont été analysés par porosimétrie afin d'évaluer l'influence des espèces imprégnées sur la surface spécifique et la distribution des pores. La surface spécifique du support est égale à $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La surface spécifique des catalyseurs chargés à 8% en WO_3 à iso-teneur en alumine est attendue vers $231 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en supposant que cette surface est uniquement développée par l'alumine. Pour les catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C et refNb3W3 Ni0.6 C elle est égale respectivement à $248 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume poreux du support non-imprégné est de $0.79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour les catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C et refNb3W3 Ni0.6 C il est égal respectivement à $0.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Les espèces imprégnées ne changent pratiquement pas les propriétés texturales des catalyseurs. Toutefois on note un comportement un peu différent des catalyseurs de référence dont la surface spécifique et le volume poreux diminuent légèrement.

2.3.4. Microsonde de Castaing (Electron Probe Micro-Analysis)

Deux catalyseurs NbW ont été sélectionnés pour être analysés en Microsonde de Castaing – le catalyseur préparé par la voie HPA Nb₃W₃ Ni_{0.6} C et son catalyseur de référence refNb₃W₃ Ni_{0.6} C, afin d’examiner la répartition des éléments métalliques dans les extrudés.

La Figure 15 représente les résultats obtenus élément par élément (W, Nb et Ni) pour les catalyseurs sélectionnés.

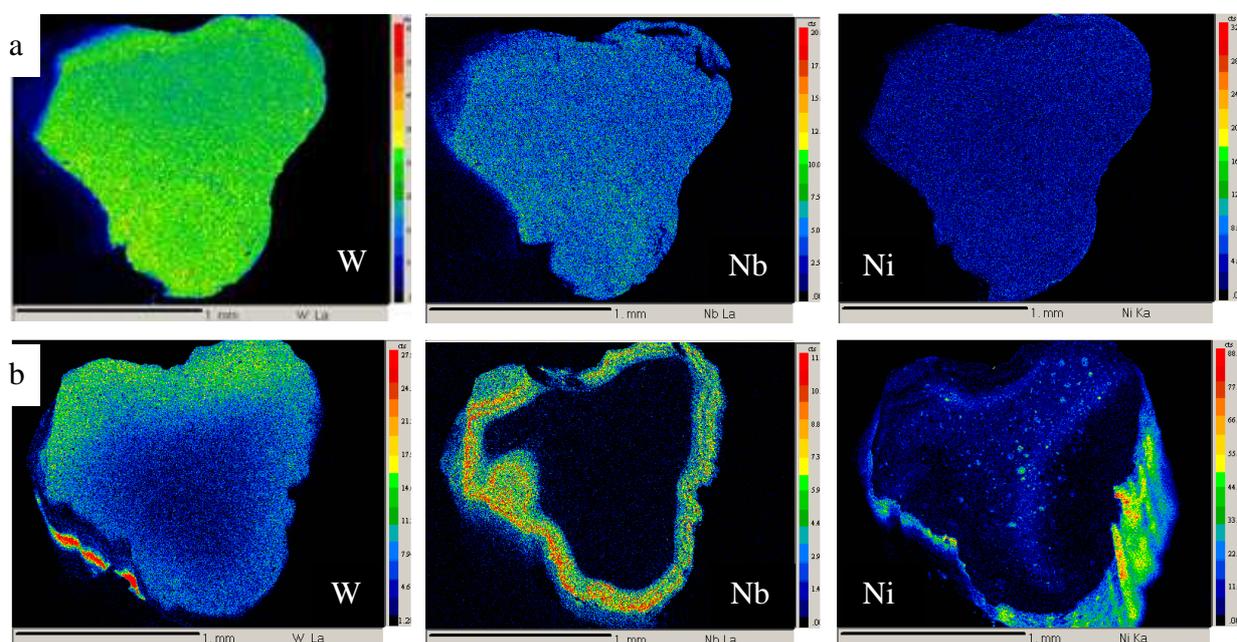


Figure 15. Images EPMA pour les catalyseurs : (a) Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (b) refNb₃W₃ Ni_{0.6} C.

La concentration des éléments est représentée par un code couleur - bleu représentant la plus faible concentration, vert et jaune pour une concentration croissante, atteignant la couleur rouge pour la teneur la plus élevée. On peut observer que pour le catalyseur HPA la dispersion du tungstène, du niobium et du nickel est homogène. Pour le catalyseur de référence, une hétérogénéité de dispersion est observée puisque tous les éléments sont majoritairement concentrés à la surface de l'extrudé. Cette différence de dispersion rejoint les résultats d'analyses texturales des deux catalyseurs pour lesquels un comportement un peu différent avait été mis en évidence. On peut s'attendre à ce que les éléments métalliques répartis de façon inhomogène puissent diminuer légèrement le volume poreux et la surface spécifique. Cette différence dans la dispersion des éléments pour les deux types de catalyseurs pourrait être en relation avec l'utilisation de différents précurseurs - pour le catalyseur HPA, le

niobium et le tungstène sont introduits dans une seule entité moléculaire et pour le catalyseur de référence, les éléments sont introduits séparément en utilisant deux précurseurs. L'utilisation des précurseurs isopolyanioniques est donc bénéfique pour une dispersion homogène des éléments. Les travaux de Soogund et al. [17] qui ont observé une meilleure dispersion des éléments introduits (le molybdène, le nickel et le vanadium) par le biais des hétérocomposés en comparaison avec des précurseurs conventionnels appuient également notre conclusion.

3. Test catalytique

Les performances catalytiques sont évaluées en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane. Un même test permet d'évaluer la fonction hydrogénante et isomérisante des catalyseurs. Les conditions du test sont résumées dans l'Annexe 2. Les catalyseurs de référence chargés à 15% en WO_3 ont aussi été testés en hydrogénation du toluène en présence d'aniline qui est utilisée pour inhiber les sites acides et permet d'évaluer uniquement la fonction hydrogénante. Des catalyseurs conventionnels NiW (NiW_W8 Ni0.3 C) sans niobium ont également été testés à des fins de comparaison. Il n'a malheureusement pas été possible de tester l'HDS des composés réfractaires, qui est la réaction ciblée dans l'approche de la thèse.

3.1. Hydrogénation du toluène en présence du soufre

3.1.1. Catalyseurs Nb4W2 chargés à 8% en WO_3

Les catalyseurs notés Nb4W2 ont été préparés à partir d'isopolyanion $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$. L'activité de ces catalyseurs a été comparée à celle des catalyseurs de référence contenant du niobium - refNb4W2 et sans niobium – NiW_W8 Ni0.3 C. Tous les catalyseurs sont chargés à 8% en WO_3 .

La Figure 16 présente une comparaison des résultats catalytiques obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs Nb4W2 et leurs références. L'activité des catalyseurs préparés à partir d'isopolyanions (Fig. 16) est très faible. Elle ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-3}$ molécules converties par atome de tungstène par heure. Les catalyseurs de référence sont beaucoup plus actifs que les catalyseurs à base d'isopolyanions, avec 0.25 molécules converties par atome de tungstène par heure pour refNb4W2 Ni0.9 C. Cependant les catalyseurs de référence restent toujours moins actifs que le catalyseur NiW_W8 Ni0.3 C qui atteint une conversion de 0.75

molécules par atome W par heure. Par ailleurs, l'effet de promotion du nickel est très faible. Le catalyseur refNb4W2 Ni0.3 C est seulement 1.1 fois plus actif que le catalyseur non-promu. L'activité augmente légèrement pour le catalyseur refNb4W2 Ni0.9 C, mais le rôle du nickel reste toujours peu significatif (ce catalyseur est 1.6 fois plus actif que le catalyseur sans Ni).

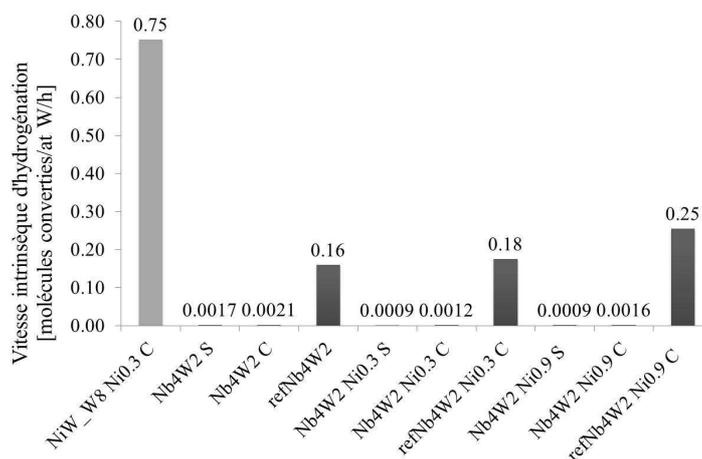


Figure 16. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs Nb4W2 et leurs références.

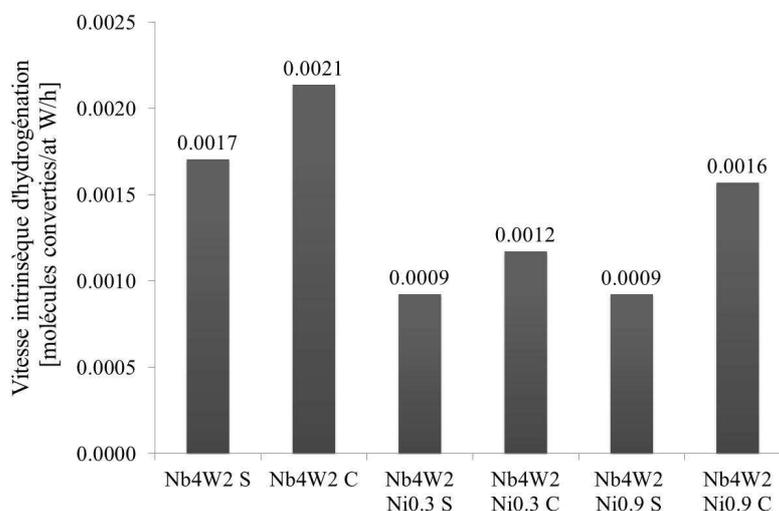


Figure 17. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs HPA Nb4W2.

La très faible, voire la non-activité, des catalyseurs préparés par la voie isopolyanionique peut s'expliquer par la présence des éléments alcalins (potassium et sodium) dans les catalyseurs à

base d'isopolyanions. Cette explication est en accord avec la littérature sur le rôle néfaste des ions alcalins [18-21].

Les analyses par Microsonde de Castaing ont mis en évidence pour les catalyseurs de référence une mauvaise pénétration du tungstène mais aussi du nickel introduit en post-imprégnation qui pourrait expliquer les mauvaises performances catalytiques du fait d'un impact négatif sur la formation de la phase NiWS. Pour les catalyseurs de référence, une activité plus faible des catalyseurs contenant du niobium pourrait aussi s'expliquer par l'influence du niobium sur la sulfurabilité des catalyseurs. Cette hypothèse sera étudiée dans le paragraphe 4.

3.1.2. Catalyseurs Nb3W3 chargés à 8% en WO₃

Les catalyseurs nommés Nb3W3 ont été préparés à partir de l'isopolyanion TMA₂K₃[Nb₃W₃O₁₉]. L'activité de ces catalyseurs a été comparée avec celle des catalyseurs de référence contenant du Nb - refNb3W3 et sans Nb - NiW_W8 Ni0.3 C. Tous les catalyseurs ont été chargés à 8% en WO₃. La comparaison des activités hydrogénantes est présentée sur les Figures 18 et 19.

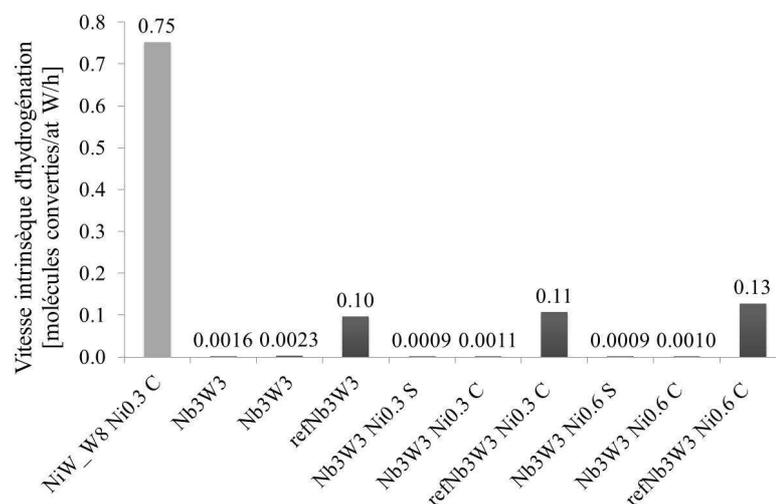


Figure 18. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs Nb3W3.

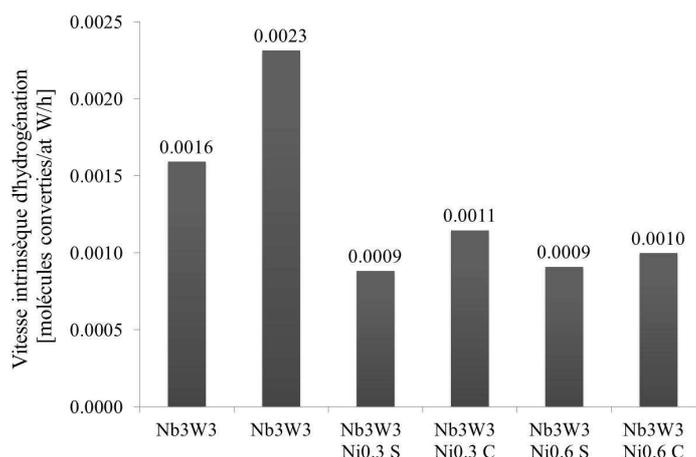


Figure 19. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs préparés par la voie isopolyanionique Nb3W3.

Comme pour les catalyseurs Nb4W2, les catalyseurs préparés par la voie isopolyanionique sont très peu actifs et leur activité ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-3}$ molécules converties par atome de tungstène par heure. De nouveau, les catalyseurs de référence sont plus actifs que les catalyseurs préparés à partir d'isopolyanions, mais leur activité reste largement en dessous de celle du catalyseur NiW_W8 Ni0.3 C. Le catalyseur de référence le plus actif contenant du niobium montre une conversion de 0.13 molécules par atome de W par heure contre 0.75 pour le catalyseur NiW_W8 Ni0.3 C. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus pour la série précédente confirmant aussi pour les catalyseurs préparés à partir d'isopolyanions la possibilité du rôle néfaste de la présence des éléments alcalins. La mauvaise sulfuration des catalyseurs contenant du niobium peut également être envisagée, à la fois pour les catalyseurs à base d'isopolyanions et pour les catalyseurs de référence.

3.1.3. Catalyseurs refNb3W3 chargés à 15% en WO₃

Cette série de catalyseurs est basée sur les catalyseurs de référence chargés à 15% en WO₃ avec le ratio Nb/W = 1:1, qui correspond au ratio des catalyseurs décrits précédemment (refNb3W3). Ils sont notés refNb3W3_W15. Ces catalyseurs sont préparés à partir des solutions d'imprégnations conventionnelles et leurs activités sont comparées à celle d'un catalyseur ne contenant pas de niobium (NiW_W15 chargé à 15% en WO₃) et avec les catalyseurs refNb3W3 chargés à 8% en WO₃. Les catalyseurs sont préparés sous forme non-promue ou promue par du nickel avec le rapport Ni/W = 0.3, 0.6 et 0.9.

Les performances catalytiques des différents catalyseurs sont reportées sur la Figure 20. On note une forte augmentation d'activité, par atome W par heure, avec l'augmentation de la teneur de la phase active. Ainsi, refNb3W3_W15 Ni0.6 C est 7 fois plus actif que son homologue chargé à 8% en WO₃. En outre, pour le catalyseur refNb3W3_W15 Ni0.9 C la conversion atteint 1.25 molécules par atome W par heure, donc ce catalyseur est intrinsèquement plus actif que le catalyseur NiW_W15 de référence sans niobium. L'effet bénéfique de la teneur en W, peut alors s'expliquer par une meilleure sulfurabilité des catalyseurs plus chargés en raison de plus faibles interactions métal-support qu'à faible teneur.

L'effet bénéfique de la teneur en nickel pourrait s'expliquer par les interactions entre les particules NiS et WS₂ et par la formation additionnelle de phase active NiWS. D'après Palcheva et al. [22] qui ont étudié le système NiWP/Al₂O₃ préparé à partir d'hétéropolycomposés Ni₂[PW₁₂O₄₀], l'introduction de nickel jusqu'au rapport Ni/(Ni+W)=0.41, donc Ni/W=0.7, permettait d'augmenter l'activité des catalyseurs en HDS du thiophène. Une étude comparative de la phase sulfure des catalyseurs de référence chargés à 8 et 15% en WO₃ sera présentée dans la suite de ce chapitre dans le paragraphe 4.

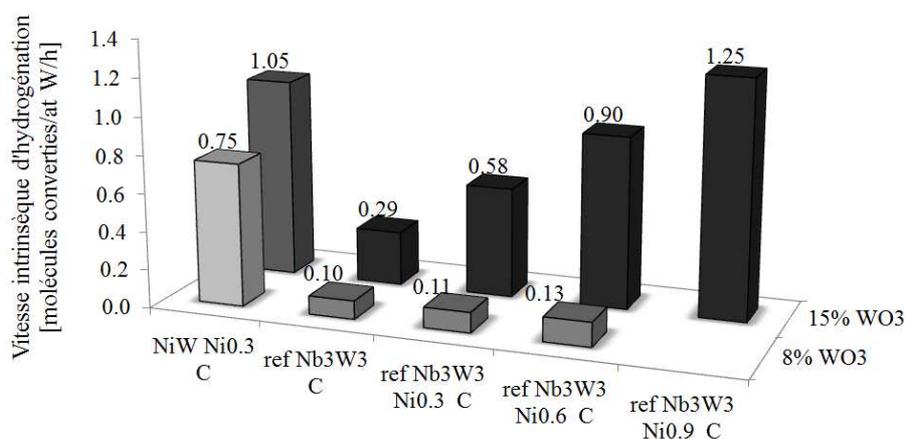


Figure 20. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs NbW chargés à 8% en WO₃ (gris) et 15% en WO₃ (noir).

3.1.4. Conclusion

Pour les deux systèmes Nb3W3 et Nb4W2, la vitesse d'hydrogénation intrinsèque des catalyseurs préparés à partir des précurseurs hétéropolyanioniques TMA₂K₃[Nb₃W₃O₁₉] et

$K_6[Nb_4W_2O_{19}]$ est quasi nulle et est très largement inférieure à celle des catalyseurs de référence. Cet effet pourrait être lié à la présence des éléments alcalins (potassium et sodium) mise en évidence par l'analyse XPS des catalyseurs à l'état oxyde mais aussi par une faible sulfurabilité du tungstène en présence de niobium. En effet, les catalyseurs de référence sans alcalins chargés à 8% en WO_3 présentent également une vitesse d'hydrogénation bien inférieure à celle d'un catalyseur NiW_W8 Ni0.3 C ne contenant pas de niobium. Les catalyseurs chargés à 15% en WO_3 donnent des vitesses d'hydrogénation plus élevées. Enfin, ces résultats mettent en avant le rôle du nickel, à forte teneur, sur les performances catalytiques qui pourrait être dû aux interactions entre les particules NiS et WS_2 et à la formation additionnelle de phase active NiWS.

3.2. Hydrogénation du toluène en présence d'aniline

Le test d'hydrogénation du toluène en présence d'aniline a pour objet d'évaluer uniquement la fonction hydrogénante des catalyseurs, l'aniline étant utilisée pour empoisonner les sites acides. Ce test a été effectué pour les catalyseurs refNb3W3_W15 C. Les résultats obtenus ont été confrontés aux résultats obtenus en hydrogénation du toluène sans aniline (Fig. 21).

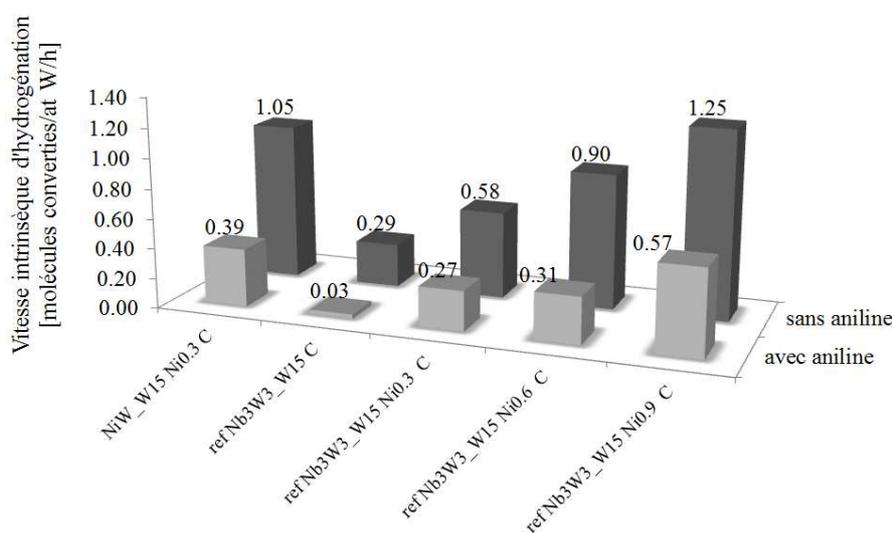


Figure 21. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs refNb3W3 testés en hydrogénation du toluène sans aniline (gris foncé) et en présence d'aniline (gris pale).

De façon générale, la vitesse d'hydrogénation intrinsèque des catalyseurs est moins élevée en hydrogénation du toluène en présence d'aniline que le solide présente ou non des sites acides (on supposant que de l'acidité est générée sur les catalyseurs contenant du niobium). Pour tous les catalyseurs la vitesse d'hydrogénation en test sans aniline est au moins deux fois plus importante qu'en test avec aniline (excepté pour le catalyseur NbW non-promu pour lequel cette différence est plus importante). Ceci est dû à un effet d'inhibition par l'ammoniac qui libéré au cours de la décomposition de l'aniline et qui s'adsorbe également sur les sites hydrodéshydrogénants. Le comportement des catalyseurs issus du test avec aniline est le même qu'en test sans aniline. Ce n'est donc pas le niobium qui augmente la vitesse d'hydrogénation par son acidité.

3.3. Isomérisation du cyclohexane

L'activité isomérisante des catalyseurs a été évaluée en isomérisation du cyclohexane.

3.3.1 Catalyseurs Nb4W2 chargés à 8% en WO₃

Une comparaison de l'activité d'isomérisation (en % de conversion) des catalyseurs Nb4W2 est présentée sur la Figure 22. Bien qu'ils contiennent du niobium, les catalyseurs à base d'isopolyanions sont aussi peu actifs que le catalyseur de référence NiW. Les activités des catalyseurs préparés par la voie isopolyanionique séchés et calcinés sont similaires (excepté pour Nb4W2 Ni0.3 C qui est légèrement plus actif que son homologue séché). Les catalyseurs de référence (Ni)NbW sont actifs et permettent d'atteindre une conversion du cyclohexane de 12.9% pour refNb4W2 Ni0.9 C. La différence de comportement entre les catalyseurs HPA et leurs références est en accord avec une perte d'acidité provoquée par la présence d'alcalins dans les solides à base d'isopolyanions. L'activité augmente avec la teneur en nickel. Les catalyseurs référencés refNb4W2 Ni0.3 C et refNb4W2 Ni0.9 C sont respectivement 1.3 et 3.3 fois plus actifs que le catalyseur non promu. Selon Zuo et al. [23], le promoteur favoriserait l'acidité de Brønsted conduisant à un nombre plus importants de protons disponibles pour la réaction. Nos résultats confirment un rôle du nickel sur l'isomérisation pour les catalyseurs NbW.

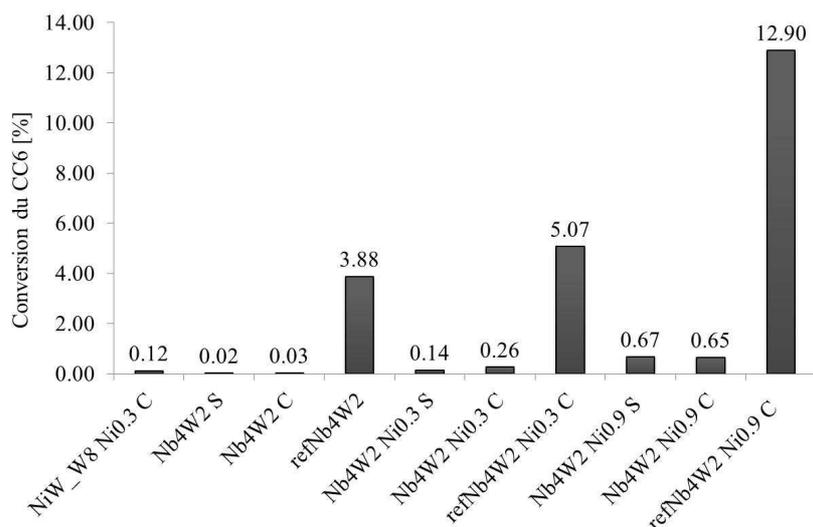


Figure 22. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs Nb4W2.

3.3.2. Catalyseurs Nb3W3 chargés à 8% en WO₃

La comparaison de l'activité isomérisante (en % de conversion) pour cette série de catalyseurs est présentée sur la Figure 23. Le comportement des catalyseurs est identique à celui des catalyseurs Nb3W3. Les catalyseurs à base d'isopolyanions sont aussi peu actifs que le catalyseur de référence NiW, les catalyseurs refNb3W3 sont beaucoup plus actifs avec 7.7% de conversion au maximum. La différence de comportement entre les catalyseurs HPA et leurs références NbW est en accord avec une perte d'acidité provoquée par la présence d'alcalins dans les solides à base d'isopolyanions. Plus la quantité de niobium sur un catalyseur est importante plus son activité isomérisante est élevée comme le montre la comparaison des conversions isomérisantes des catalyseurs de référence refNb3W3 et refNb4W2. La présence de niobium génère donc des sites acides de Brønsted, que nous n'avons cependant pas caractérisés, permettant l'isomérisation des molécules telles que le cyclohexane.

3.3.3. Catalyseurs refNb3W3 chargés à 15% en WO₃

La Figure 24 compare les conversions isomérisantes (en % de conversion) des catalyseurs refNb3W3 chargés à 8 et 15% en WO₃ et des catalyseurs de référence NiW également chargés à ces deux teneurs. Les catalyseurs non-promus et promus avec le rapport Ni/W = 0.3 donnent des conversions plus élevées lorsqu'ils sont chargés à 15% en WO₃. En revanche, le catalyseur avec le rapport Ni/W=0.6 est plus actif lorsqu'il est chargé à 8% en

WO₃. Les catalyseurs plus chargés en WO₃ (et donc en Nb₂O₅) ne donnent que des conversions isomérisantes légèrement plus élevées voire même plus faibles dans le cas du solide de rapport Ni/W=0.6. Or sur des catalyseurs Nb supportés sur alumine, les travaux de Abdel-Rehim et al. [24] indiquent que l'augmentation de la teneur en niobium conduit à plus de sites acides de Brønsted. Or sur nos catalyseurs, l'augmentation de la teneur en niobium (de 4.3% à 8.6% en Nb₂O₅ respectivement sur les catalyseurs refNb3W3 et refNb3W3_W15) ne conduit plus à une augmentation élevée de l'activité isomérisante et la diminue à teneur élevée en nickel.

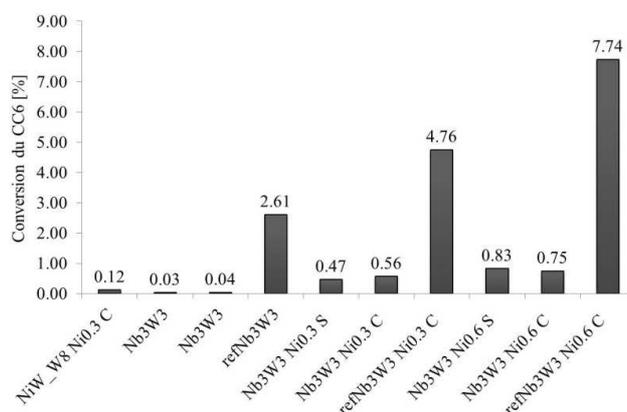


Figure 23. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs Nb3W3.

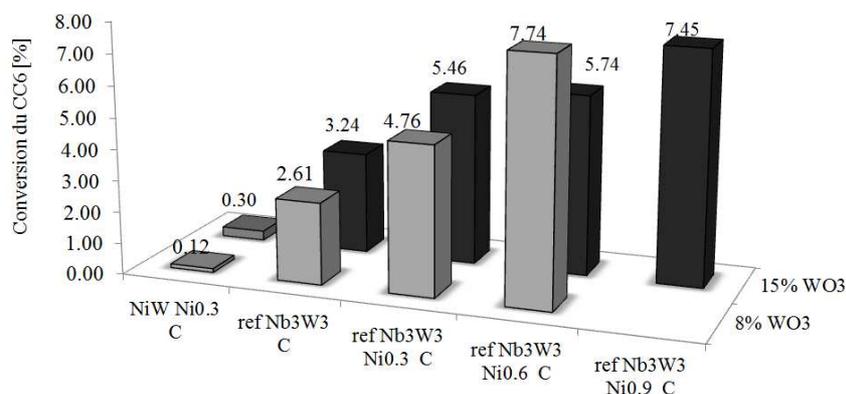


Figure 24. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs NbW chargés à 8% en WO₃ (gris pale) et 15% en WO₃ (noir).

4. Etude de la phase sulfure

Des catalyseurs chargés à 8% et 15% en WO₃ ont été étudiés à l'état sulfuré par XPS et HRTEM afin de clarifier les résultats catalytiques. Tout d'abord, une étude de la sulfuration

des catalyseurs à 8% en WO_3 préparés à base de précurseurs isopolyanioniques et de précurseurs conventionnels est effectuée à 4 températures (de 350°C à 650°C). Pour évaluer l'influence de la présence du niobium et de la teneur des espèces sur la sulfuration du tungstène, l'état sulfuré des catalyseurs refNb3W3 Ni0.6 C et NiW (chargés à 8 et 15% en WO_3) est étudié après une sulfuration à 350°C, température qui correspond à la température du test catalytique.

4.1. Influence du type de précurseur de la phase active et de la température de sulfuration sur la sulfurabilité des catalyseurs

Le catalyseur Nb3W3 Ni0.6 C et son catalyseur de référence refNb3W3 Ni0.6 C chargés à 8% en WO_3 ont été étudiés par Microscopie Electronique en Transmission (MET) et spectroscopie XPS après une sulfuration à 350, 450, 550 et 650°C.

4.1.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

4.1.1.1. Sulfuration à 350°C

Pour les catalyseurs sulfurés à 350°C, très peu de feuillets WS_2 sont observés comme le montrent les images MET de la Figure 25.

L'analyse statistique a été réalisée sur 380 feuillets observés sur le catalyseur à base d'isopolyanion et 180 sur le catalyseur de référence, et mène à une longueur moyenne de 4.6 nm pour le catalyseur HPA contre 3.1 nm pour la référence. La répartition en taille des feuillets de WS_2 pour les deux catalyseurs est différente : sur le catalyseur de référence les feuillets de 1-4 nm sont majoritaires, avec un maximum pour les feuillets dont la taille est comprise entre 1 et 2 nm (Fig. 26). Pour le catalyseur à base d'isopolyanion les feuillets de 1 à 7 nm sont majoritaires avec un maximum attribué aux feuillets 3-4 nm. L'empilement moyen est également plus élevé pour le catalyseur polyanionique. Il atteint une valeur de 1.6 contre 1.0 pour le catalyseur de référence (Fig. 27). Sur le catalyseur de référence, seuls des feuillets avec un empilement 1 et 2 ont été observés, dont une forte majorité de mono-feuillets (environ 98% de la population), alors que pour le catalyseur polyanionique des feuillets avec un empilement de 1 à 4 ont été observés. Pour le catalyseur de référence, les images MET et l'analyse EDX ont mis en évidence la présence de larges particules NiS (environ 30 nm) de forme hexagonale (Fig. 25 c).

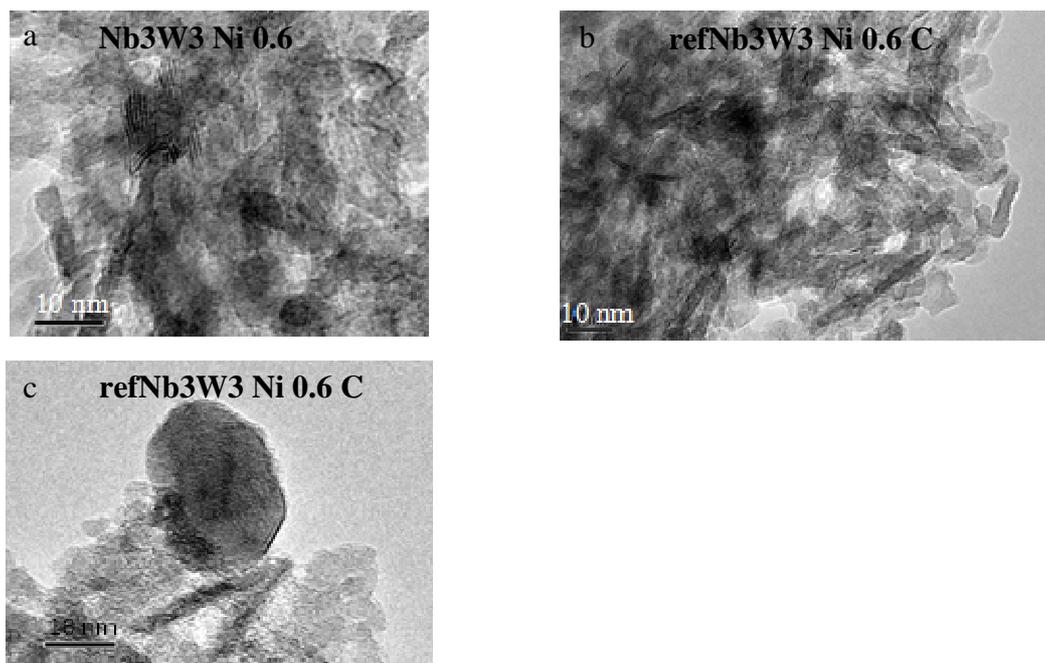


Figure 25. Comparaison des images MET pour les catalyseurs: (a) Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (b)-(c) refNb₃W₃ Ni_{0.6} C sulfurés à 350°C.

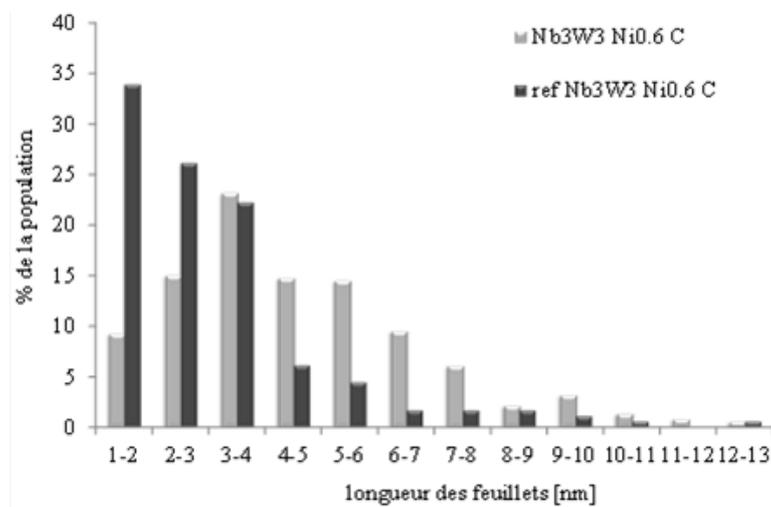


Figure 26. Répartition en taille des feuillets de WS₂ des catalyseurs: Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris), refNb₃W₃ Ni_{0.6} C (noir) sulfurés à 350°C.

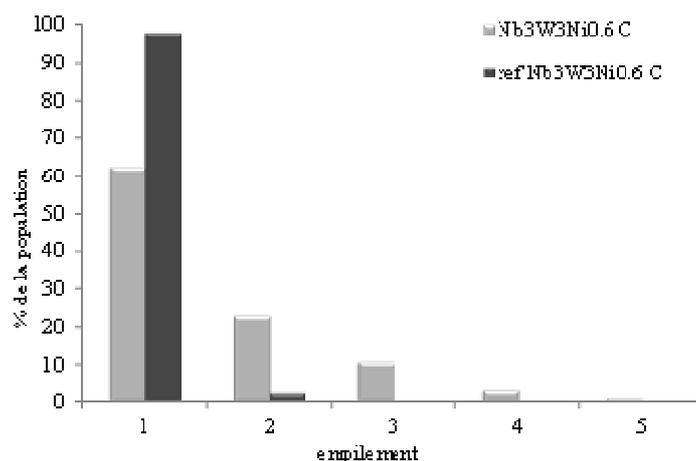


Figure 27. Répartition en empilement des feuillets de WS_2 des catalyseurs: $Nb_3W_3Ni_{0.6}C$ (gris), $refNb_3W_3Ni_{0.6}C$ (noir) sulfurés à $350^\circ C$.

4.1.1.2. Sulfuration à $450^\circ C$

Comme attendu, les catalyseurs sulfurés à $450^\circ C$ sont beaucoup mieux sulfurés et les images MET montrent une quantité de feuillets WS_2 beaucoup plus élevée qu'après la sulfuration à $350^\circ C$ (Fig. 28). Pour chaque catalyseur, environ 1000 feuillets ont été comptés pour réaliser l'analyse statistique.

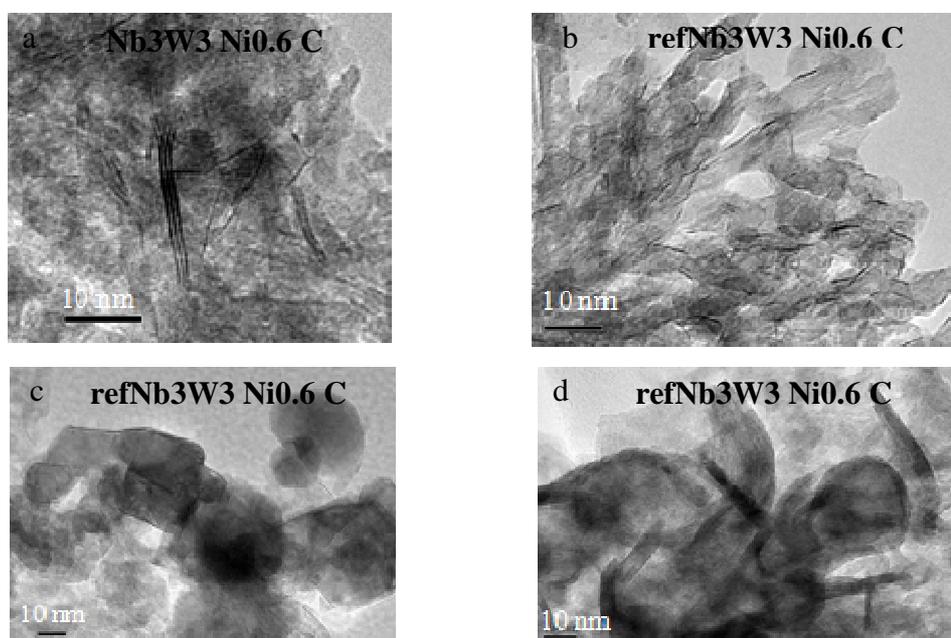


Figure 28. Comparaison des images MET pour les catalyseurs: (a) $Nb_3W_3Ni_{0.6}C$ (b)-(d) $refNb_3W_3Ni_{0.6}C$ sulfurés à $450^\circ C$.

Pour le catalyseur à base d'isopolyanion, des feuillets plus longs et plus empilés que ceux du catalyseur de référence ont à nouveau été observés. Les images MET (Fig. 28 b-d) révèlent une hétérogénéité du catalyseur de référence. La présence des particules de forme facettée est observée (Fig. 28 c). Pour ces particules l'analyse EDX a majoritairement identifié du nickel et du soufre. Sur ce même catalyseur de référence, les images montrent des particules arrondies sulfurées sur leur pourtour (Fig. 28 d), pour lesquelles l'analyse EDX a indiqué majoritairement la présence de tungstène, de soufre et de nickel.

La répartition en taille de feuillets pour le catalyseur de référence sulfuré à 450°C (Fig. 29) a changé par rapport au catalyseur sulfuré à 350°C. Ici, les feuillets sont principalement compris entre 2 et 6 nm, avec un maximum attribué aux feuillets de taille entre 3 et 6 nm. Cette répartition ressemble à la répartition observée pour le catalyseur à base d'isopolyanion pour lequel les feuillets sont également compris en grande partie entre 2 et 6 nm. Le maximum est atteint pour les feuillets de 2 à 3 nm. En revanche, pour le catalyseur polyanionique, de très longs feuillets allant jusqu'à 20 nm sont observés. La taille moyenne pour le catalyseur à base d'isopolyanion est de 6.4 nm et pour le catalyseur de référence de 4.6 nm (Fig. 30). Après la sulfuration à 450°C, le catalyseur de référence reste moins empilé que le catalyseur à base d'isopolyanion (Fig. 31). Son empilement moyen est de 1.2 contre 1.4 pour le catalyseur polyanionique. Pour les deux types de catalyseurs, les mono-feuillets sont majoritaires - environ 88% pour le catalyseur de référence et 71% pour le catalyseur polyanionique. Pour ce dernier, les feuillets doubles et triples sont beaucoup plus nombreux que pour la référence.

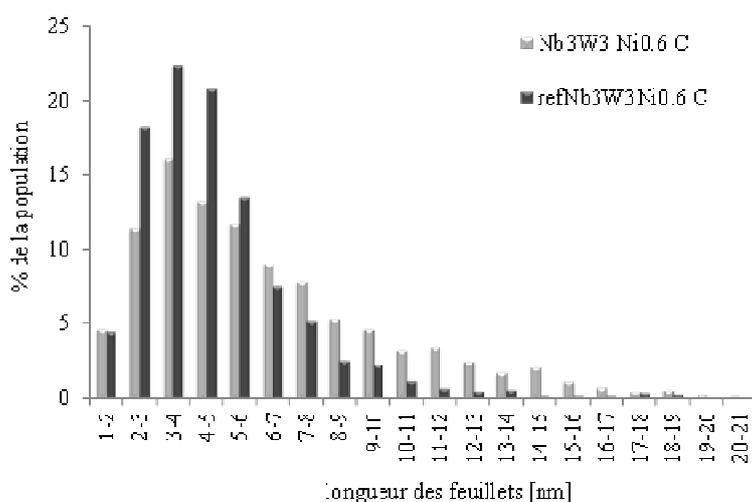


Figure 29. Répartition en taille des feuillets de WS₂ des catalyseurs: Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris pale), refNb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris foncé) sulfurés à 450°C.

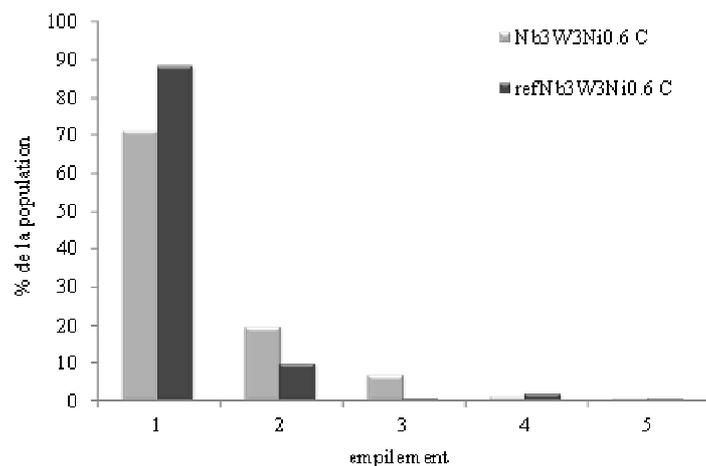


Figure 30. Répartition en empilement des feuillets de WS₂ des catalyseurs: Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris pale), refNb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris foncé) sulfurés à 450°C.

4.1.1.3. Sulfuration à 550°C

Avec l'augmentation de la température de sulfuration, on observe de plus en plus de feuillets, quel que soit le catalyseur. Les exemples des images MET sont présentés sur la Figure 31.

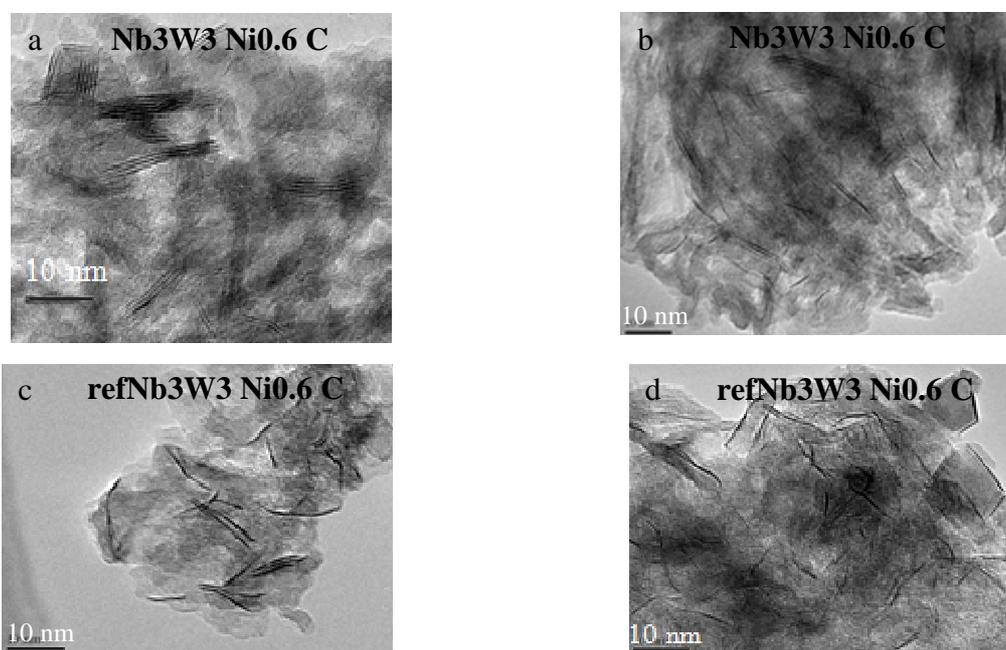


Figure 31. Comparaison des images MET pour les catalyseurs: (a)-(b) Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (c)-(d) refNb₃W₃ Ni_{0.6} C sulfurés à 550°C.

De nouveau, les feuillets observés pour le catalyseur polyanionique sont plus longs et plus empilés que ceux observés pour le catalyseur de référence. Pour ce dernier, la présence de particules NiS facettées est encore notée (Fig. 31 d).

La longueur moyenne des feuillets reste supérieure pour le catalyseur à base d'isopolyanion. Elle est de 7.5 nm contre 5.8 nm obtenu pour la référence. Pour les deux catalyseurs, les feuillets ont une longueur de 3 à 7 nm (Fig. 32) et le maximum de la population présente une longueur comprise entre 4 et 5 nm dans les deux cas. En revanche, pour le catalyseur préparé à partir d'isopolyanion, des feuillets très longs, atteignant même 24 nm, ont été observés. Ce qui n'est pas noté pour la référence. Comme dans les cas précédents, les feuillets observés pour le catalyseur de référence sont surtout simples et doubles, les mono-feuillets constituant environ 95% de la population (Fig. 33). Pour le catalyseur à base d' isopolyanion, les mono-feuillets constituent environ 50% de la population. Le reste de la population est constitué par des multi-feuillets avec un empilement de 2 à 5. L'empilement moyen est respectivement de 2.0 et 1.1 pour le catalyseur polyanionique et la référence.

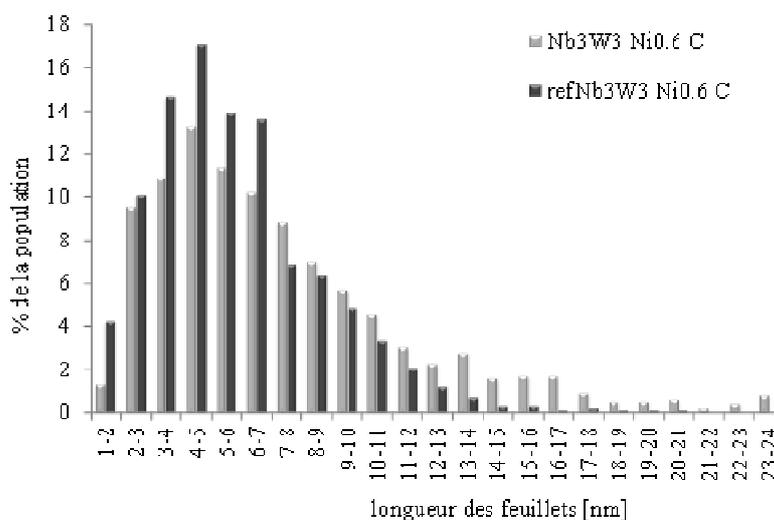


Figure 32. Répartition en taille des feuillets de WS_2 des catalyseurs : $Nb_3W_3 Ni_{0.6} C$ (gris pale), $refNb_3W_3 Ni_{0.6} C$ (gris foncé) sulfurés à $550^\circ C$.

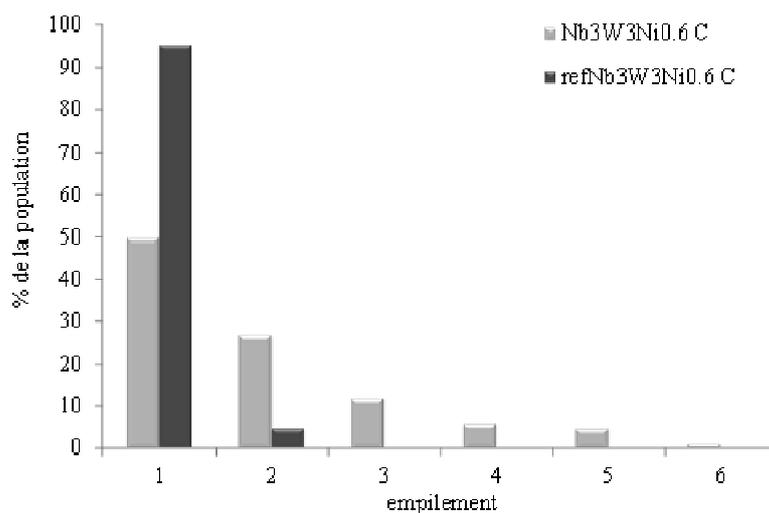


Figure 33. Répartition en empilement des feuillets de WS₂ des catalyseurs: Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris pale), refNb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris foncé) sulfurés à 550°C.

4.1.1.4. Sulfuration à 650°C

Pour les catalyseurs sulfurés à 650°C, un frittage des particules est observé, en particulier pour le catalyseur préparé à partir d' isopolyanion, comme l'illustrent les images MET de la Figure 34. Les images obtenues n'ont pas rendu possible un comptage et une statistique fiables.

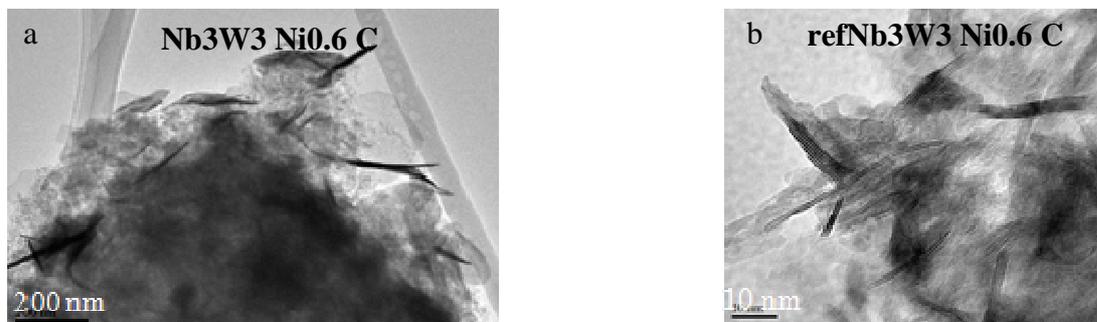


Figure 34. Comparaison des images MET pour les catalyseurs: (a) Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (b) refNb₃W₃ Ni_{0.6} C sulfurés à 650°C.

4.1.1.5. Conclusion

Les catalyseurs NbW préparés à partir d' isopolyanion et de précurseurs conventionnels ont été étudiés par Microscopie Electronique en Transmission après sulfuration à 350, 450, 550 et 650°C qui est une température qui provoque le frittage des particules. A 350°C, une très petite quantité de feuillets est observée pour les deux

catalyseurs. Cependant le catalyseur à base d' isopolyanion présente plus de feuillets que le catalyseur de référence. Une augmentation significative de la quantité des feuillets est observée lorsque la température augmente de 350°C à 450°C. Quelle que soit la température de sulfuration, la longueur moyenne des feuillets et l'empilement moyen est plus élevé pour le catalyseur à base d' isopolyanion (Fig. 35-36). La longueur moyenne augmente dans les mêmes proportions avec les températures de sulfuration alors que l'empilement évolue peu en particulier pour le catalyseur de référence.

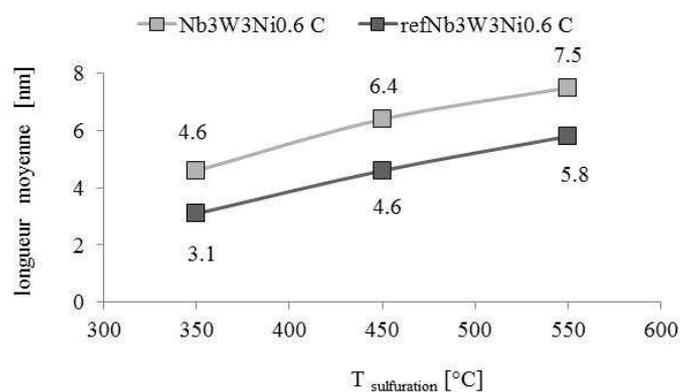


Figure 35. Comparaison de la longueur moyenne des feuillets en fonction de la température de sulfuration pour les catalyseurs préparés à partir d' isopolyanion NbW et les catalyseurs de référence.

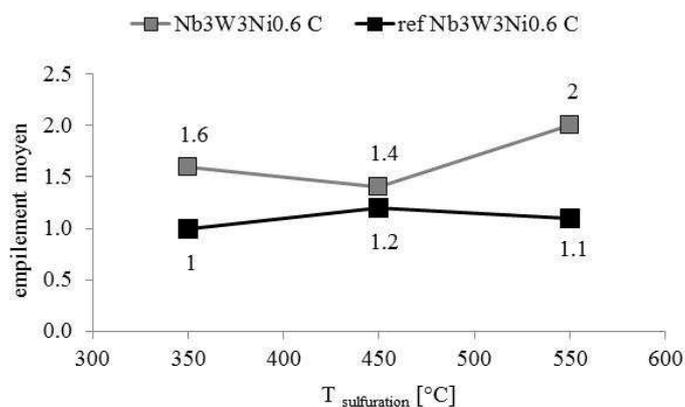


Figure 36. Comparaison de l'empilement moyen des feuillets en fonction de la température de sulfuration pour les catalyseurs préparés à partir d' isopolyanion NbW et les catalyseurs de référence.

4.1.2. XPS

Cette étude est menée pour les catalyseurs NbW sélectionnés et précédemment décrits, les catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C et leurs catalyseurs de référence refNb3W3 Ni0.6 C sulfurés à

350, 450, 550 et 650°C. Pour chaque échantillon, nous nous sommes intéressés aux photopics W4f, Nb3d, Ni2p et S2p.

4.1.2.1. Photopics Nb3d

La Figure 37 présente une comparaison des photopics Nb3d pour les catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C et refNb3W3 Ni0.6 C sulfurés à 350, 450, 550 et 650°C. Un photopic représente chaque famille car les spectres obtenus pour les catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C et refNb3W3 Ni0.6 C sont identiques.

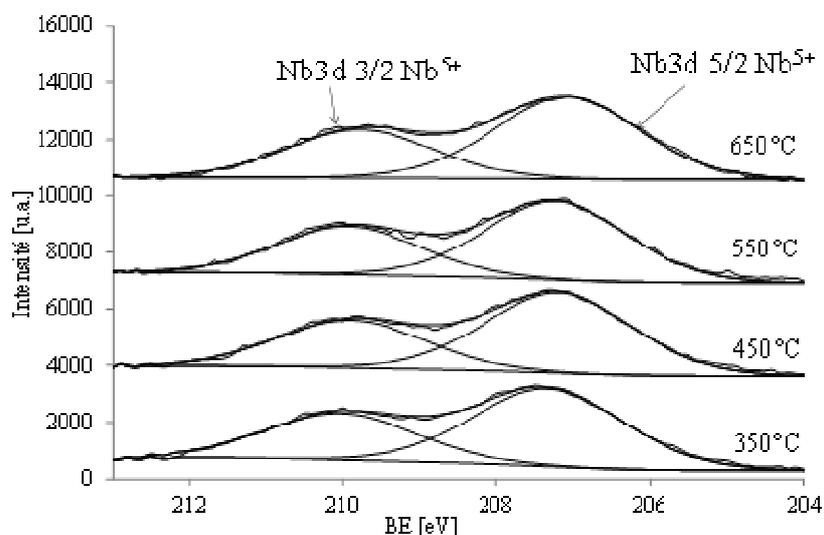


Figure 37. Comparaison des photopics Nb3d des catalyseurs NbW sulfurés à 350, 450, 550 et 650°C.

On remarque que, pour toutes les températures de sulfuration, les photopics Nb3d sont identiques. Le doublet Nb3d_{5/2} et Nb3d_{3/2} avec respectivement des énergies de liaison à 207.6 eV et 210.2 eV est attribué à Nb⁵⁺ dans un environnement oxo. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs d'énergie de liaison rapportées par d'autres auteurs [25-27]. Même à température élevée, le niobium ne se sulfure pas. La difficulté du niobium à se sulfurer a déjà été rapportée par Geantet et al. [28] sur un système Nb supporté et selon lesquels une résistance du niobium à la sulfuration sur des supports oxydes peut être attribuée à de fortes interactions cation-support. Geantet et al. signalent également que le niobium est sulfurable à des températures très élevées (aux alentours de 800°C), mais dans ces conditions, le frittage du sulfure du niobium formé est observée [28]. Cependant certains travaux de la littérature [29, 30] avaient rapporté la formation de la phase mixte NbWS dans le cas des systèmes d'oxydes mixtes NbWO pour lesquels le niobium se sulfurait alors que sa sulfuration n'était

pas observée en partant de Nb₂O₅. Dans notre cas, l'insertion du niobium et du tungstène dans la même entité isopolyanionique n'a pas favorisé la sulfuration du niobium, du moins aux températures étudiées.

4.1.2.2. Photopics W4f

Les Figures 38 et 39 présentent respectivement les photopics W4f des catalyseurs préparés par la voie isopolyanionique et des catalyseurs de référence. Le niveau W4f se décompose en 2 sous niveaux W4f_{7/2} et W4f_{5/2}. Pour chaque sous niveau plusieurs composantes apparaissent. Un doublet W4f_{7/2} et W4f_{5/2}, d'énergies de liaisons de 32.1 eV et 34.2 eV est observé. Ce doublet correspond à un ion W⁴⁺ dans un environnement sulfure, donc à la phase WS₂. Une deuxième composante, avec une énergie de liaison de 36.0 eV pour W4f_{7/2} et 38.1 eV pour W4f_{5/2}, est observé et est attribuée à un ion W⁶⁺ en environnement oxo. Ces attributions sont en accord avec les décompositions proposées par plusieurs auteurs pour le système (Ni)W/Al₂O₃(ASA) [13, 23, 31-36]. Par ailleurs, pour les catalyseurs de référence sulfurés à 350°C, un doublet supplémentaire avec des énergies de liaison de 33.5 eV pour W4f_{7/2} et 35.6 eV pour W4f_{5/2} est observé: Ce doublet est attribué à un ion W⁵⁺ d'une espèce oxysulfure comme proposé par Coulier et al. [31] comme espèce intermédiaire dans la sulfuration de tungstène. Cette espèce intermédiaire est absente à des températures de sulfuration plus élevées et n'apparaît pas pour les catalyseurs à base d' isopolyanion.

L'observation des Figures 38 et 39 montre que la phase oxyde est largement présente après sulfuration à 350°C et que la sulfuration du tungstène est incomplète même à très hautes températures. A partir de la décomposition des spectres, il est possible d'estimer le taux de sulfuration du tungstène qui correspond à la teneur relative en WS₂. Cette teneur relative en WS₂ correspond à l'aire sous le pic attribué et elle est exprimée en % de l'aire de l'enveloppe du spectre.

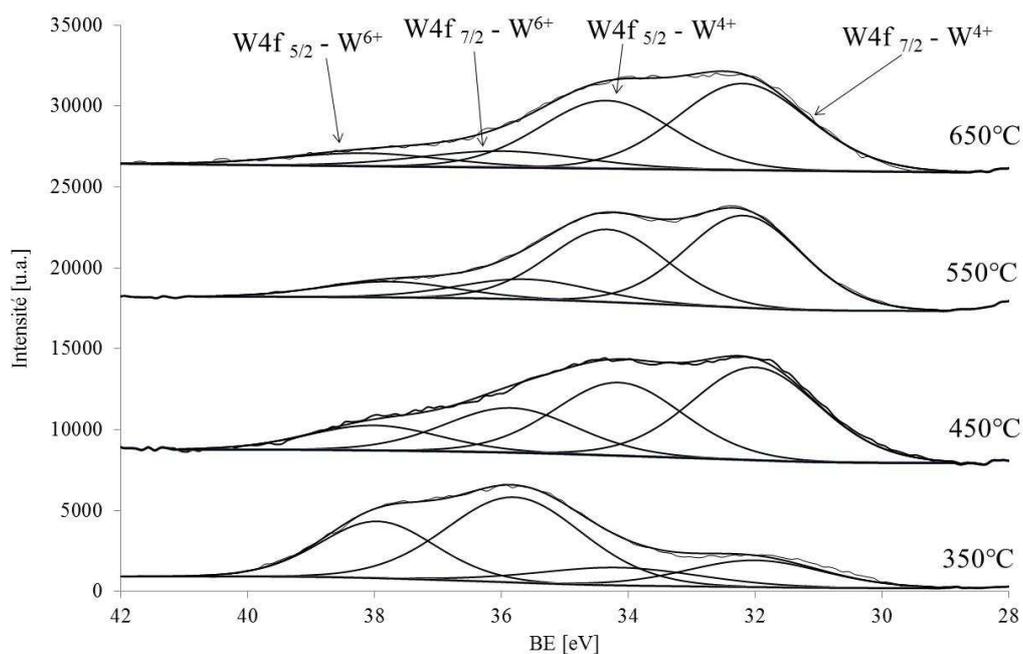


Figure 38. Photopics W4f des catalyseurs à base d' isopolyanion sulfurés à 350, 450, 550 et 650°C.

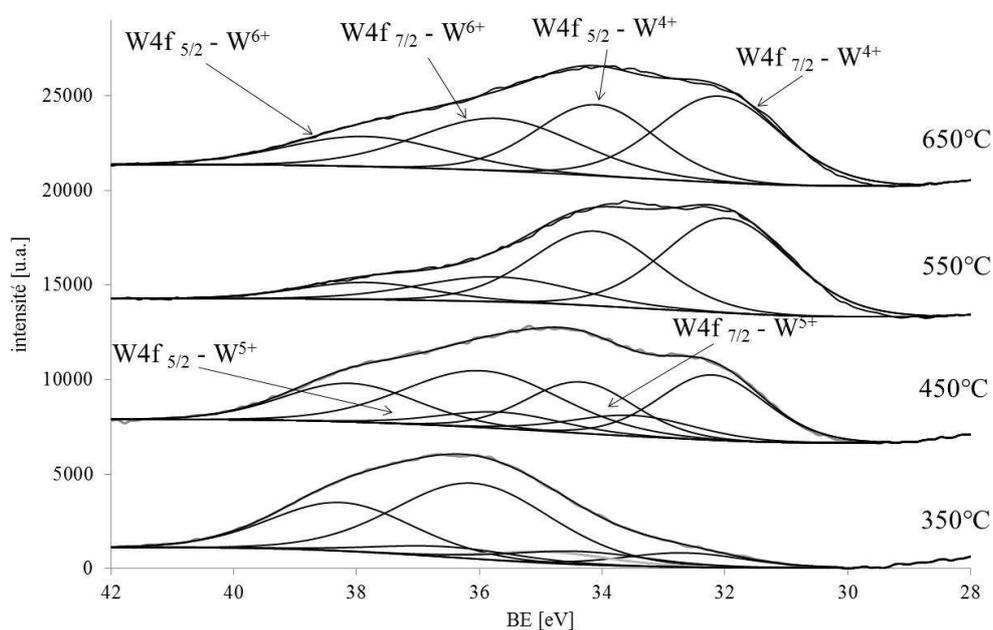


Figure 39. Photopics W4f des catalyseurs de référence sulfurés à 350, 450, 550 et 650°C.

Les décompositions des photopics permettent d'estimer les contributions respectives des différentes espèces de tungstène en fonction de la température de sulfuration comme reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Contribution des composantes de tungstène pour les catalyseurs NbW sulfurés à 350, 450, 550 et 650°C.

Type de catalyseur	T de sulf [°C]	WS ₂	W ⁵⁺	WO ₃
Nb3W3 Ni0.6 C	350	26	0	74
	450	68	0	32
	550	81	0	19
	650	83	0	17
refNb3W3 Ni0.6 C	350	12	13	75
	450	44	13	43
	550	78	0	22
	650	71	0	19

Les résultats obtenus indiquent qu'avec l'augmentation de la température de sulfuration, le taux de sulfuration augmente significativement pour les deux catalyseurs. Une augmentation importante est observée entre 350°C et 450°C, pour le catalyseur à base d'isopolyanion dont le taux de sulfuration évolue de 26 à 68% alors qu'il passe de 12% à 44% pour le catalyseur de référence. Cette augmentation se poursuit jusqu'à 550°C, où le taux de sulfuration atteint 81% pour le catalyseur polyanionique et 78% pour la référence respectivement. De 550°C à 650°, aucun changement significatif n'est observé pour le catalyseur à base d'isopolyanion et le taux de sulfuration atteint 83%. Le frittage des particules, détecté par HRTEM à 650°C, peut expliquer cette faible évolution du taux de sulfuration. Pour le catalyseur de référence le taux calculé est de 71%, inférieur au taux de sulfuration relevé à 550°C. La réoxydation accidentelle de l'échantillon, qui sera indiquée par la présence des espèces sulfates lors de l'analyse du S2p (Fig. 43), est en accord avec les taux trouvés. La teneur en WO₃ diminue avec l'augmentation du taux de sulfuration. Pour Nb3W3 Ni0.6 C, la contribution en WO₃ est de 74% à 350°C et elle diminue à 17% à 650°C et pour refNb3W3 Ni0.6 C de 75% à 350°C elle diminue à 19% à 650°C. L'espèce intermédiaire W⁵⁺ oxysulfure n'est présente qu'à 350 et 450°C, pour le catalyseur de référence et n'apparaît pas pour le catalyseur à base d'isopolyanion qui est toujours mieux sulfuré que sa référence.

4.1.2.3. Photopics Ni2p

Les photopics Ni2p se décomposent en deux sous niveaux Ni2p 3/2 et 1/2 et leurs satellites associés. A l'état sulfuré, trois composantes peuvent être identifiées dans le

sous-niveau Ni2p_{3/2} : une phase oxyde NiO vers 856 eV, une phase mixte NiWS vers 854 eV et une phase sulfure NiS vers 853 eV comme le montre la Figure 40.

D'après Hensen et al. [37], même après sulfuration complète du tungstène, une importante fraction du nickel n'est pas engagée dans la formation de la phase active NiWS et peut former la phase sulfure NiS.

La même méthode de décomposition est employée pour les catalyseurs NbW à base d'isopolyanion et de référence à toutes les températures de sulfuration. La décomposition des photopics Ni2p a permis de calculer les contributions des trois composantes Ni – NiWS, NiS et NiO comme résumées dans le Tableau 6. Cette estimation est rendue difficile à cause d'une faible teneur en nickel (1.1%) et des photopics avec un rapport bruit/signal important comme l'illustrent les Figures 41-42.

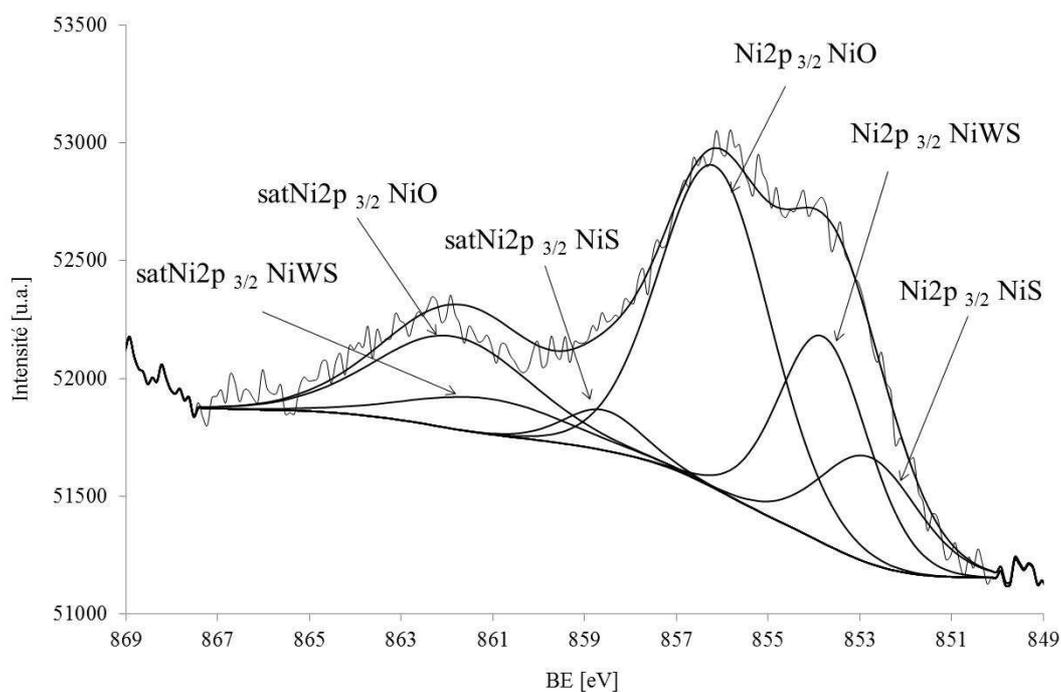


Figure 40. Décomposition du photopic Ni2p_{3/2}.

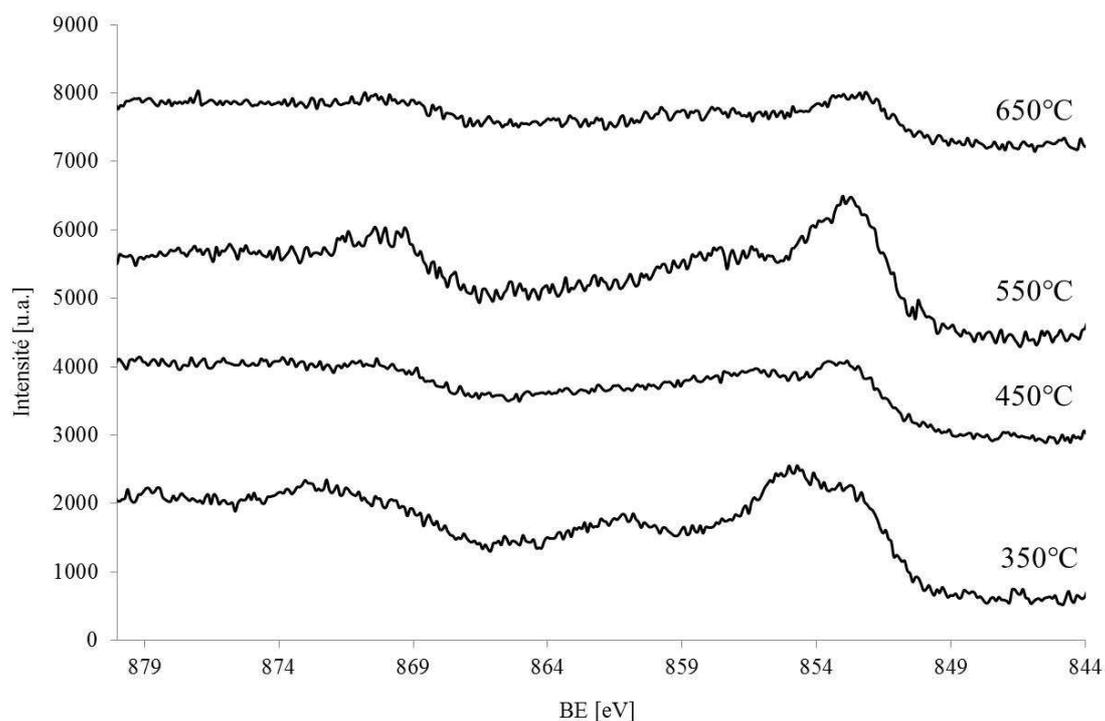


Figure 41. Photopics Ni2p_{3/2} des catalyseurs NbW à base d'HPA.

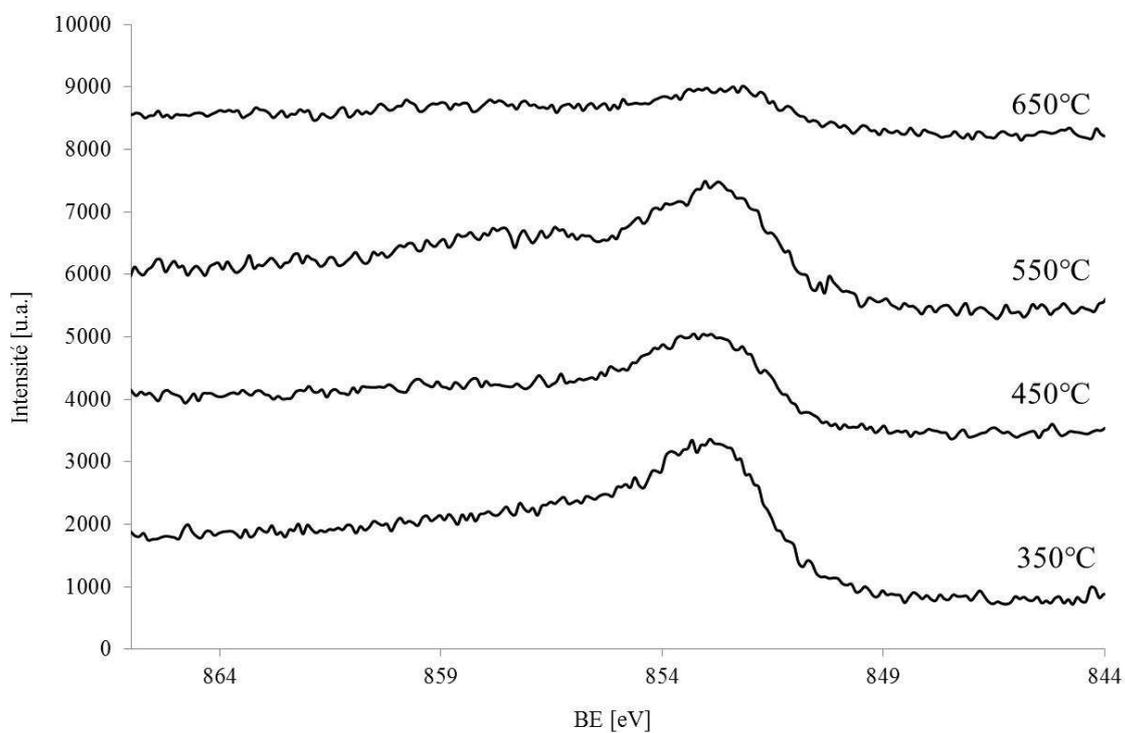


Figure 42. Photopics Ni2p_{3/2} des catalyseurs de référence NbW.

Tableau 6. Contribution des composantes de nickel pour les catalyseurs NbW sulfurés à 350, 450, 550 et 650°C.

Type de catalyseur	T de sulf [°C]	NiWS	NiS	NiO
Nb3W3 Ni0.6 C	350	27	15	58
	450	21	42	37
	550	10	63	27
	650	7	70	23
refNb3W3 Ni0.6 C	350	19	57	24
	450	24	61	15
	550	23	61	16
	650	39	33	28

Le taux de sulfuration de nickel, défini comme la quantité relative de NiWS et NiS, augmente avec la température de sulfuration et atteint 77% pour Nb3W3 Ni0.6 C et 72% pour refNb3W3 Ni0.6C à 650°C. En revanche, le taux de promotion, défini comme la quantité relative de NiWS, reste faible. Pour le catalyseur à base d'isopolyanion ce taux ne dépasse pas 27% à 350°C alors que pour le catalyseur refNb3W3 Ni0.6 C le taux de promotion augmente avec la température de sulfuration. Pour le catalyseur préparé à partir d'isopolyanion, le taux de sulfuration du nickel augmente avec la température de sulfuration, mais la contribution de la phase NiWS diminue, de 27% à 350°C elle atteint la valeur de 7% à 650°C. Ce comportement inhabituel du catalyseur à base d'isopolyanion pourrait être lié à la présence d'éléments alcalins à la surface du catalyseur. Comme l'indiquent La Parola et al. [19], une forte interaction de l'alumine avec des ions métalliques pourrait être nocive pour la réductibilité et rendrait la sulfuration du molybdène et du cobalt plus difficile. Pour les catalyseurs à base de tungstène, cet effet pourrait être encore plus marqué car le tungstène est intrinsèquement plus difficile à sulfurer que le molybdène. L'introduction d'un élément empêchant la sulfuration du tungstène aura alors un effet négatif sur la formation de la phase active NiWS et aura pour conséquence une diminution des vitesses hydrogénantes comme montré dans notre étude. Par ailleurs, La Parola et al. [19] ont indiqué que lorsqu'une alumine est utilisée comme support, le sodium neutralisait les sites de Brønsted conduisant ainsi à un moins bon catalyseur.

4.1.2.4. Photopics S2p

La Figure 43 présente, à titre d'exemple, le photopic S2p du catalyseur refNb3W3 Ni0.6 C sulfuré à 650°C. Le niveau S2p se décompose en deux sous niveau S2p 3/2 et 1/2. Dans un large pic deux composantes peuvent être distinguées. La première avec des énergies de liaisons de 161.2 eV pour S2p_{3/2} et 162.3 pour S2p_{1/2} peut être attribuée aux anions S²⁻ de la phase sulfure [38]. Une deuxième composante avec des énergies des liaisons aux alentours de 163 eV pour S2p_{3/2} et 164.2 eV pour S2p_{1/2} correspond aux espèces disulfures S₂²⁻ (formellement S⁻) engagées dans la phase oxysulfure WO_xS_y [13]. La présence d'un pic à 169 eV pour S2p_{3/2} et 170.2 eV pour S2p_{1/2} attribuée à du S⁶⁺ en environnement oxo (SO₄²⁻) nous indique la réoxydation de l'échantillon lors du transfert pour analyse [22]. L'absence de ce pic nous garantit que le conditionnement des échantillons est optimal et donc la fiabilité des résultats analytiques.

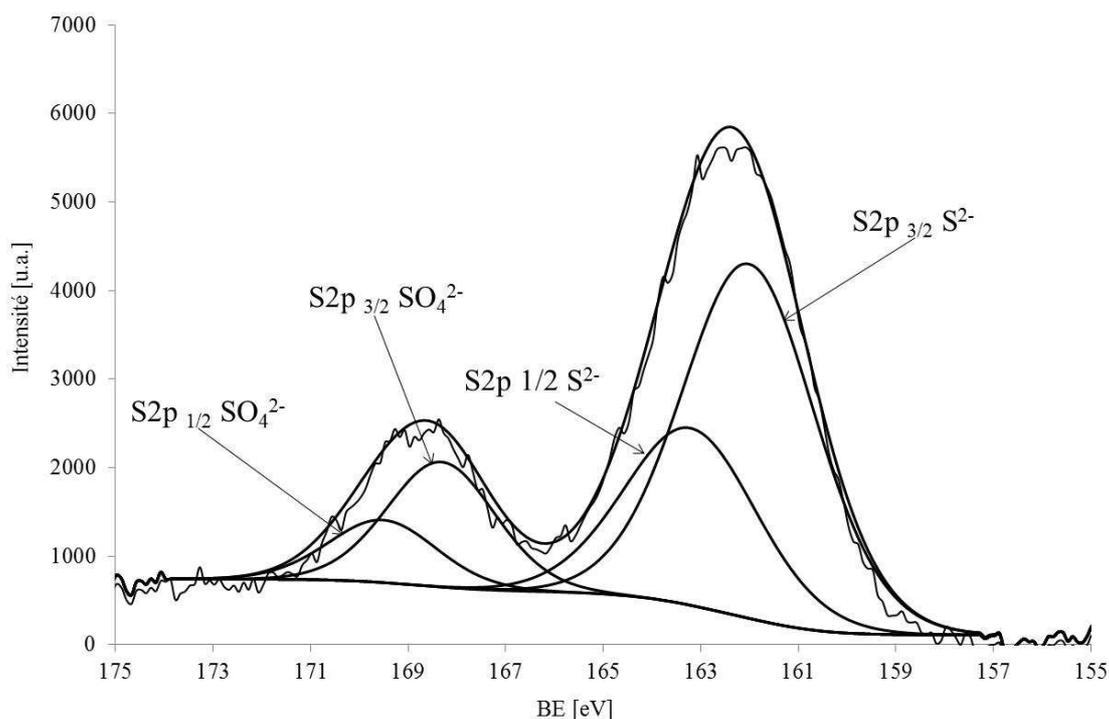


Figure 43. Photopic S2p du catalyseur refNb3W3 Ni0.6 C sulfuré à 650°C.

4.1.3. Corrélation entre l'étude de la température de sulfuration et l'activité catalytique

Les catalyseurs Nb₃W₃ Ni_{0.6} C à base d'isopolyanion et leurs références chargés à 8% en WO₃ ont été étudiés par HRTEM et XPS pour des températures de sulfuration variant de 350 à 650°C.

Le niobium ne se sulfure dans aucun cas, ni à haute température, ni même pour les catalyseurs isopolyanioniques pour lesquels son insertion à l'intérieur d'une structure isopolyanionique aurait pu conduire, selon les travaux de Zhu et al. [29], à une sulfuration plus aisée. Sachant que les catalyseurs de référence se sont révélés actifs en isomérisation du cyclohexane, le caractère acide est donc amené par la phase oxyde de niobium. La genèse de l'acidité du niobium a été présentée dans le chapitre 1.

Le tungstène est peu sulfuré à 350°C et son taux de sulfuration augmente fortement jusqu'à 550°C. Le frittage des particules peut éventuellement expliquer le taux de sulfuration constant au-delà de cette température.

Par ailleurs, si l'on considère les résultats catalytiques en hydrogénation du toluène en fonction du taux de sulfuration, on peut recalculer les vitesses intrinsèques d'hydrogénation par atome de tungstène sulfuré. Les vitesses d'hydrogénation obtenues sont respectivement de 0.0010 et 0.13 molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure pour les catalyseurs Nb₃W₃ Ni_{0.6} C et refNb₃W₃ Ni_{0.6} C. Ainsi, si l'on considère des taux de sulfuration de tungstène de 26 et 12 % respectivement, les vitesses intrinsèques recalculées sont 0.004 et 1.08 molécules de toluène converties par atome de tungstène sulfuré par heure. La vitesse d'hydrogénation obtenue pour le catalyseur de référence est alors beaucoup plus élevée que celle du catalyseur HPA.

La contribution de la phase NiWS reste faible mais est plus élevée à 350°C pour le catalyseur polyanionique que pour le catalyseur de référence. Si l'on considère alors les contributions de la phase WS₂, NiWS et les valeurs de vitesses intrinsèques d'hydrogénation exprimées par atome de tungstène sulfuré, l'hypothèse d'une plus mauvaise sulfurabilité des catalyseurs polyanioniques qui serait à l'origine des plus faibles vitesses d'hydrogénation n'est pas retenue. Pour le catalyseur à base d'isopolyanion, la diminution de la contribution de la phase NiWS avec l'augmentation de la température de sulfuration pourrait être en relation avec la

longueur moyenne des particules qui augmente fortement dans le cas du catalyseur à base d'isopolyanion. L'augmentation de la longueur et de l'empilement des feuillets conduirait à une diminution de la quantité d'atomes de tungstène accessibles aux bords et ainsi à une plus faible décoration des feuillets par le nickel [39]. Nous avons également montré une forte augmentation de taux de sulfuration lorsque l'on passait d'une température de sulfuration de 350°C à 450°C. Ainsi, la sulfuration des catalyseurs à une température plus élevée comme 450°C pourrait conduire à des vitesses d'hydrogénation plus élevées.

La quantité de la phase NiS est comparable pour les deux catalyseurs Cette phase se présente sous forme de particules bien distinctes.

4.2. Influence de la présence de niobium sur la sulfurabilité des catalyseurs

Les catalyseurs contenant du niobium - Nb3W3 Ni0.6 C et son catalyseur de référence refNb3W3 Ni0.6 C ainsi que le catalyseur conventionnel NiW_W8 Ni0.6 C, de teneur en WO₃ de 8% sulfurés à 350°C ont été caractérisés par XPS et MET afin d'étudier l'influence de la présence de niobium sur la sulfurabilité des catalyseurs et la formation de la phase active NiWS. Cette étude est menée également pour expliquer les performances catalytiques, les tests catalytiques se déroulant à 350°C.

4.2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La quantité de feuillets pour le catalyseur NiW_W8 Ni0.6 C (Fig. 44) est plus élevée que pour refNb3W3 Ni0.6 C mais reste toujours assez faible après sulfuration à 350°C. La longueur moyenne des feuillets du catalyseur NiW_W8 Ni0.6 C est la plus faible : 2.8 nm contre 3.1 et 4.6 nm pour le catalyseur de référence refNb3W3 Ni0.6 C et Nb3W3 Ni0.6 C respectivement. L'histogramme des feuillets WS₂ (Fig. 45) est différent pour les 3 catalyseurs. Pour le catalyseur à base d'isopolyanion les feuillets de 1 à 7 nm sont majoritaires avec un maximum attribué aux feuillets 3-4 nm. Sur le catalyseur de référence NbW, les feuillets de 1-4 nm sont prédominants, avec un maximum de la population noté pour les feuillets dont la taille est comprise entre 1 et 2 nm. Pour le catalyseur NiW les feuillets de 1 à 4 nm sont majoritaires avec un maximum attribué aux feuillets de 2-3 nm. Le catalyseur contenant du niobium et préparé à partir d'isopolyanion présente donc des feuillets plus longs. La répartition en empilement des feuillets (Fig. 45) est similaire pour le catalyseur de référence refNb3W3 Ni0.6 C et le catalyseur NiW_W8 Ni0.6 C avec une dominante pour les mono-

feuillets et un empilement moyen de 1. Il n'y a donc pas d'influence du niobium sur l'empilement des feuillets pour le catalyseur de référence.

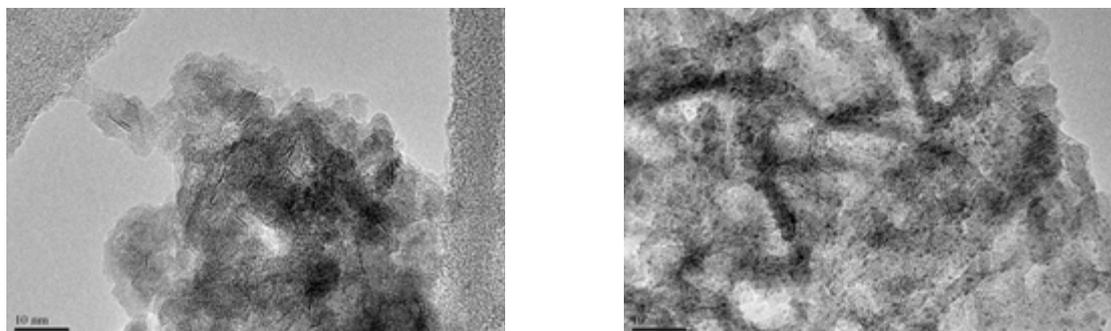


Figure 44. Images MET du catalyseur NiW_W8 Ni0.6 C sulfuré à 350°C.

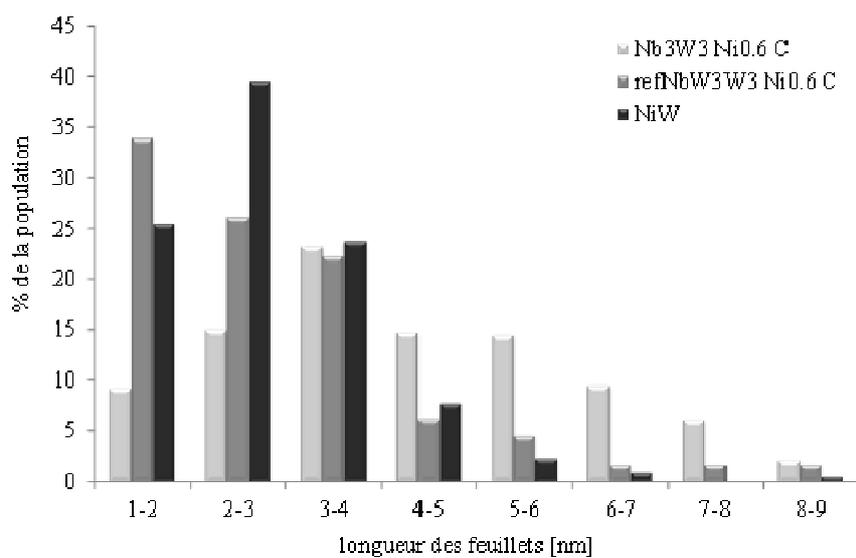


Figure 45. Répartition en taille des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs: Nb3W3 Ni0.6 C (gris pale), refNb3W3 Ni0.6 C (gris foncé) et NiW_W8 Ni0.6 C (noir) sulfurés à 350°C.

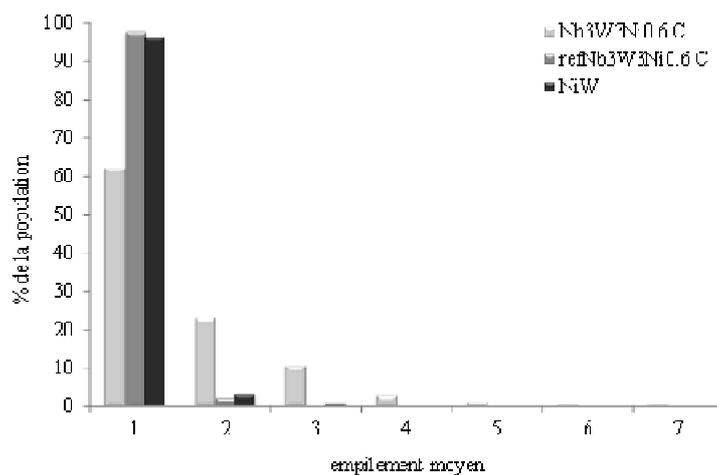


Figure 45. Répartition en empilement des feuillets de WS₂ pour les catalyseurs: Nb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris pale), refNb₃W₃ Ni_{0.6} C (gris foncé) et NiW_W8 Ni_{0.6} C (noir) sulfurés à 350°C.

4.2.2. XPS

Dans cette partie de l'étude XPS nous nous sommes focalisés sur les photopics W4f, Ni2p, Nb3d et S2p. La méthode de décomposition employée est identique à celle précédemment décrite. Les Figures 46 et 47 présentent respectivement la comparaison des spectres des photopics W4f et Ni2p_{3/2} pour les trois catalyseurs. Les contributions des phases WS₂, WO₃, WO_xS_y et NiWS pour chaque catalyseur sont résumées dans le Tableau 8.

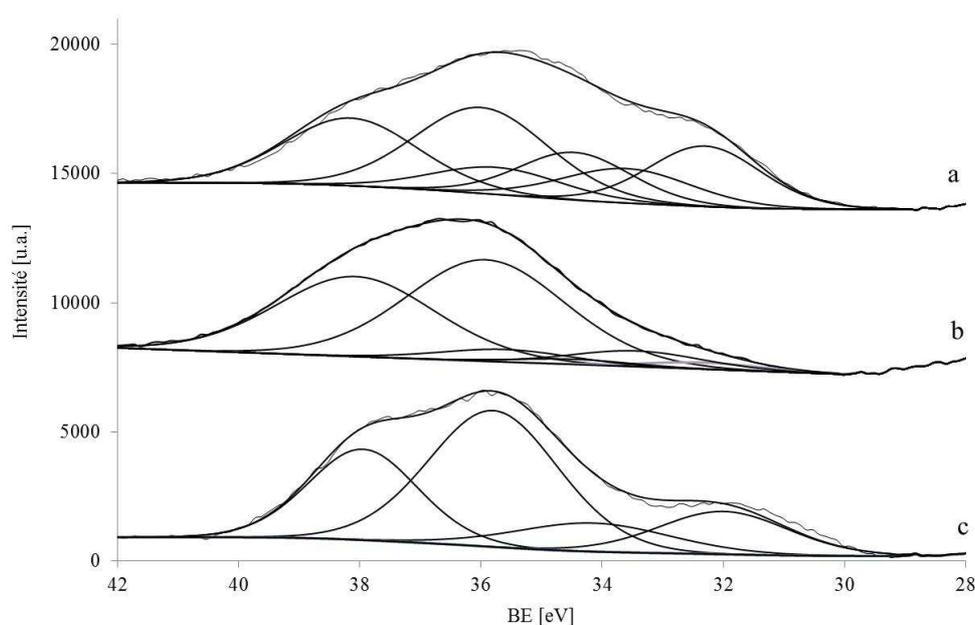


Figure 46. Comparaison des photopics W4f pour les catalyseurs chargés à 8% en WO₃ et sulfurés à 350°C : (a) NiW_W8 Ni_{0.6} C (b) refNb₃W₃ Ni_{0.6} C (c) Nb₃W₃ Ni_{0.6} C.

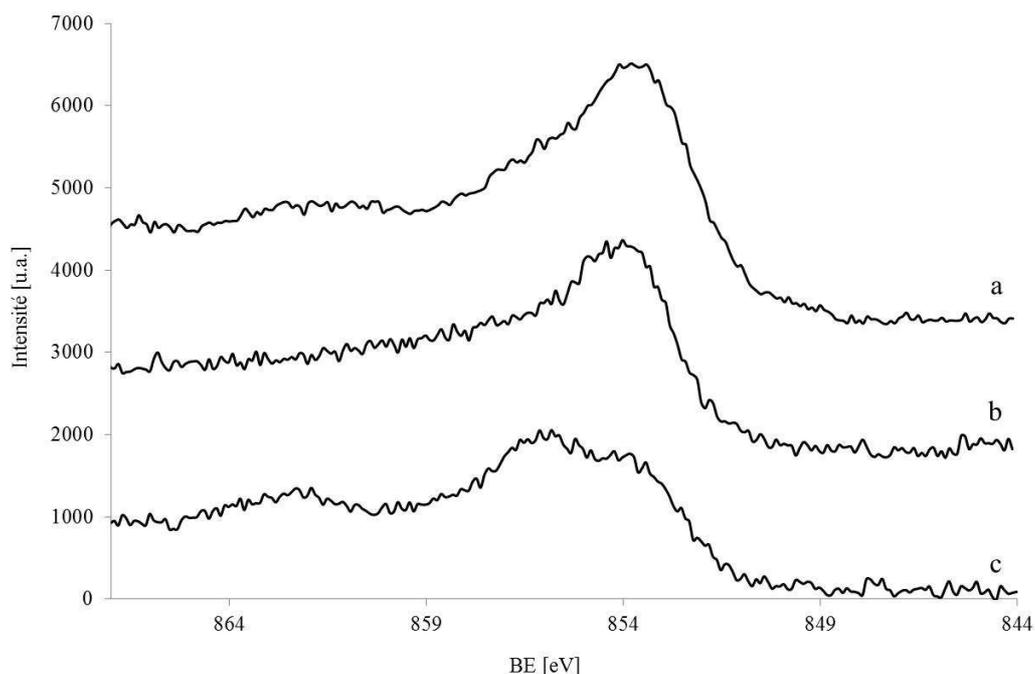


Figure 47. Comparaison des photopies $Ni2p_{3/2}$ pour les catalyseurs chargés à 8% en WO_3 et sulfurés à $350^\circ C$: (a) $NiW_W8\ Ni0.6\ C$ (b) $refNb3W3\ Ni0.6\ C$ (c) $Nb3W3\ Ni0.6\ C$.

Tableau 8. Comparaison de la contribution des composantes WS_2 , W^{5+} , WO_3 et $NiWS$ pour les catalyseurs $Nb3W3\ Ni0.6\ C$, $refNb3W3\ Ni0.6\ C$ et $NiW_W8\ Ni0.6\ C$ sulfurés à $350^\circ C$.

	WS_2	WO_3	W^{5+}	$NiWS$
$Nb3W3\ Ni0.6\ C$	26	74	0	27
$refNb3W3\ Ni0.6\ C$	12	75	13	19
$NiW_W8\ Ni0.6\ C$	34	54	12	37

La comparaison des catalyseurs contenant du Nb avec le catalyseur $NiW_W8\ Ni0.6\ C$ montre que le taux de sulfuration est plus élevé pour le catalyseur de référence $NiW_W8\ Ni0.6\ C$. La teneur en WS_2 pour le catalyseur $NiW_W8\ Ni0.6\ C$ est égale à 34% alors que celle-ci est de 26% pour le catalyseur $Nb3W3\ Ni0.6\ C$ et de 12% pour la référence $refNb3W3\ Ni0.6\ C$. La teneur en WO_3 est la plus faible pour le catalyseur $NiW_W8\ Ni0.6\ C$ – 54% alors que pour les deux catalyseurs contenant du niobium elle est similaire et égale à 74-75%. Par ailleurs, le taux de promotion le plus élevé est obtenu également pour le catalyseur $NiW_W8\ Ni0.6\ C$ – 37% contre 27% pour le catalyseur $Nb3W3\ Ni0.6\ C$ et 19% pour la référence $refNb3W3\ Ni0.6\ C$. Il semble donc que le niobium inhibe la sulfuration du tungstène et par conséquent la formation de la phase active $NiWS$. Ceci est en accord avec l'étude sur la formation des nanotubes (Nb)WS publié par Zhu et al. [29, 30]. Selon ces auteurs, la formation des

nanotubes WS_2 et donc la sulfuration du tungstène est diminuée par la présence de niobium. Par ailleurs, pour le catalyseur préparé à partir d'isopolyanion, nous n'observons pas de composant oxysulfure. Comme l'indiquent Coulier et al. [31], le passage par un oxysulfure conduit à la formation de la phase sulfure. L'absence de cette composante pourrait éventuellement indiquer un mécanisme de sulfuration particulier pour le catalyseur NbW préparé à partir d'isopolyanion.

4.2.3. Estimation du nombre des sites actifs

A partir des analyses XPS et MET, il est possible d'estimer le nombre d'atomes de tungstène situés sur les bords des feuillets et susceptibles de former la phase active NiWS. Pour représenter la morphologie, le modèle du feuillet hexagonal proposé par Kasztelan et al. [40] est utilisé (Fig. 48). La longueur moyenne des feuillets sulfures déterminé par MET est prise comme étant égale à la plus grande dimension de l'hexagone notée L . Le nombre d'atomes de bord supposés être catalytiquement actifs est noté W_b , le nombre d'atomes situé sur le coin de l'hexagone – W_c et le nombre d'atomes de plan de base – W_p . En utilisant les valeurs connues de la distance $W - W$ et les équations citées ci-après il est possible de calculer le nombre total d'atomes W (W_t) [41] :

❖ Le nombre total d'atomes W (W_t): $W_t = 3n^2 + 3n + 1$, $W_b = 6n$, où n correspond au nombre de liaisons $W - W$ sur un bord.

❖ La longueur de feuillet (L) : $L = 2n \cdot d_{W-W}$, où d_{W-W} est la distance $W - W$, $d_{W-W} = 3.16 \text{ \AA}$ [37].

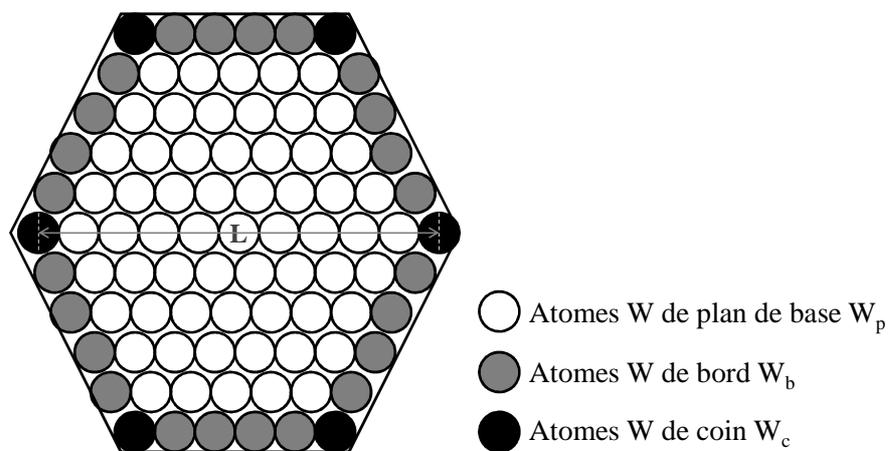


Figure 48. Modèle du feuillet hexagonal de WS_2 [40].

Le nombre d'atomes de W^{4+} situés au bord par gramme de catalyseur est calculé selon les équations [41]:

$$n_{at}(W_b^{4+}) = n_{at}(W_t^{4+}) \cdot \frac{W_b}{W_t}$$

$$n_{at}(W^{4+}) = \frac{\%m_W \cdot 6.023 \cdot 10^{23}}{100 \cdot M_W}$$

Dans ces calculs nous nous servons de la teneur nominale en tungstène et de la contribution des ions W^{4+} déterminée par XPS. Il serait également possible d'effectuer ces calculs en prenant en considération les teneurs en nickel et en tungstène déterminées par XPS. Le Tableau 9a résume les valeurs moyennes de longueur de feuillets déterminées par MET et les valeurs W_t , W_b dans un feuillet des catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C, refNb3W3 Ni0.6 C et NiW chargés à 8% en WO_3 . Le Tableau 9b résume les calculs du nombre total d'atomes W^{4+} (W_t^{4+}), d'atome de bord W_b^{4+} et d'atomes de nickel dans la phase NiWS par gramme de catalyseur.

Tableau 9. (a) Valeurs moyennes de longueur de feuillets et les valeurs W_t , W_b dans un feuillet des catalyseurs Nb3W3 Ni0.6 C, refNb3W3 Ni0.6 C et NiW chargés à 8% en WO_3 (b) Calculs du nombre total d'atomes W^{4+} (W_t^{4+}), d'atome de bord W_b^{4+} et d'atomes de nickel dans la phase NiWS par gramme de catalyseur.

(a)

Catalyseur	L [nm]	W_t [atomes]	W_b [atomes]	% atomes W_b
Nb3W3 Ni0.6 C	4.6	184	44	24
refNb3W3 Ni0.6 C	3.1	89	30	33
NiW_W8 Ni0.6 C	2.8	74	27	36

(b)

Catalyseur	W_t^{4+} [10^{19} at.]	W_b^{4+} [10^{18} at.]	Ni (NiWS) [10^{19} at.]	Nb_t [10^{19} at.]
Nb3W3 Ni0.6 C	5	13	3	21
refNb3W3 Ni0.6 C	2	8	2	21
NiW_W8 Ni0.6 C	7	25	5	0

Le nombre d'atomes engagés dans la formation d'un feuillet moyen est le plus élevé pour le catalyseur Nb3W3 Ni0.6 C dont la longueur moyenne des feuillets est la plus grande. D'après

nos calculs, 184 atomes sont engagés dans la formation d'un feuillet WS₂ pour le catalyseur à base d'isopolyanion contre 89 atomes pour la référence refNb3W3 Ni0.6 C et 74 pour NiW. Le nombre d'atomes de bord est de 44 pour Nb3W3 Ni0.6 C contre 30 et 27 pour les catalyseurs de référence avec et sans niobium respectivement. Dans un feuillet moyen de WS₂, le nombre des sites de bord est le plus élevé pour NiW (36%), puis pour la référence refNb3W3 Ni0.6 C (33%) et enfin le catalyseur HPA (24%). En prenant en considération le taux de sulfuration du tungstène il est possible d'estimer le nombre total des atomes de W⁴⁺ (par gramme de catalyseur) qui est le plus élevé pour NiW – 7·10¹⁹ atomes W⁴⁺. Ce nombre est moins important pour les catalyseurs contenant du Nb – 5·10¹⁹ atomes pour le catalyseur Nb3W3 Ni0.6 C et 2·10¹⁹ atomes pour le catalyseur refNb3W3 Ni0.6 C. Par ailleurs, il est également possible de calculer le nombre d'atomes de nickel qui constituent la phase NiWS. Le nombre total d'atomes de nickel, de 1·10²⁰, est identique pour les trois catalyseurs (le rapport Ni/W égal à 0.6 est utilisé pour les trois solides). Si l'on considère alors les contributions de la phase NiWS calculées à partir des analyses XPS, on peut calculer un nombre d'atomes de nickel dans la phase NiWS égal à 3·10¹⁹ atomes pour le catalyseur Nb3W3 Ni0.6 C, 2·10¹⁹ atomes pour le catalyseur refNb3W3 Ni0.6 C et 5·10¹⁹ atomes pour le catalyseur NiW. Dans ce modèle sur le catalyseur Nb3W3 Ni0.6 C nous obtenons 0.6 atomes de nickel introduit dans la phase NiWS pour un atome W⁴⁺, 0.9 pour le solide refNb3W3 Ni0.6 C et 0.7 pour le catalyseur NiW.

4.2.4. Corrélation de l'étude de la phase sulfure avec des résultats catalytiques

Le nombre total d'atomes de W⁴⁺ et de nickel dans la phase NiWS, plus élevés pour le solide NiW, est en accord avec les résultats obtenus en hydrogénation du toluène où la phase active est NiWS. La comparaison du nombre total d'atomes de W⁴⁺ et de nickel dans la phase NiWS calculés pour le catalyseur à base d'isopolyanion et ses catalyseurs de référence n'explique pas les mauvaises performances de ce catalyseur. C'est donc le rôle néfaste des éléments alcalins signalé dans la littérature [18, 19, 21, 42] qui en serait la cause.

4.3. Influence de la teneur sur la sulfurabilité des catalyseurs

Afin d'évaluer l'influence de la teneur en tungstène et niobium, le catalyseur refNb3W3_W15 Ni0.6 C avec la teneur en WO₃ de 15% a été comparé avec le catalyseur chargé à 8% (refNb3W3 Ni0.6 C). La faible solubilité des hétéropolycomposés NbW a limité la préparation des catalyseurs plus chargés et n'a pas permis ce type d'étude.

4.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les catalyseurs NbW chargés à 8 et 15% en WO_3 ont été étudiés par Microscopie Electronique en Transmission. La Figure 49 présente la comparaison des images MET pour les deux catalyseurs.

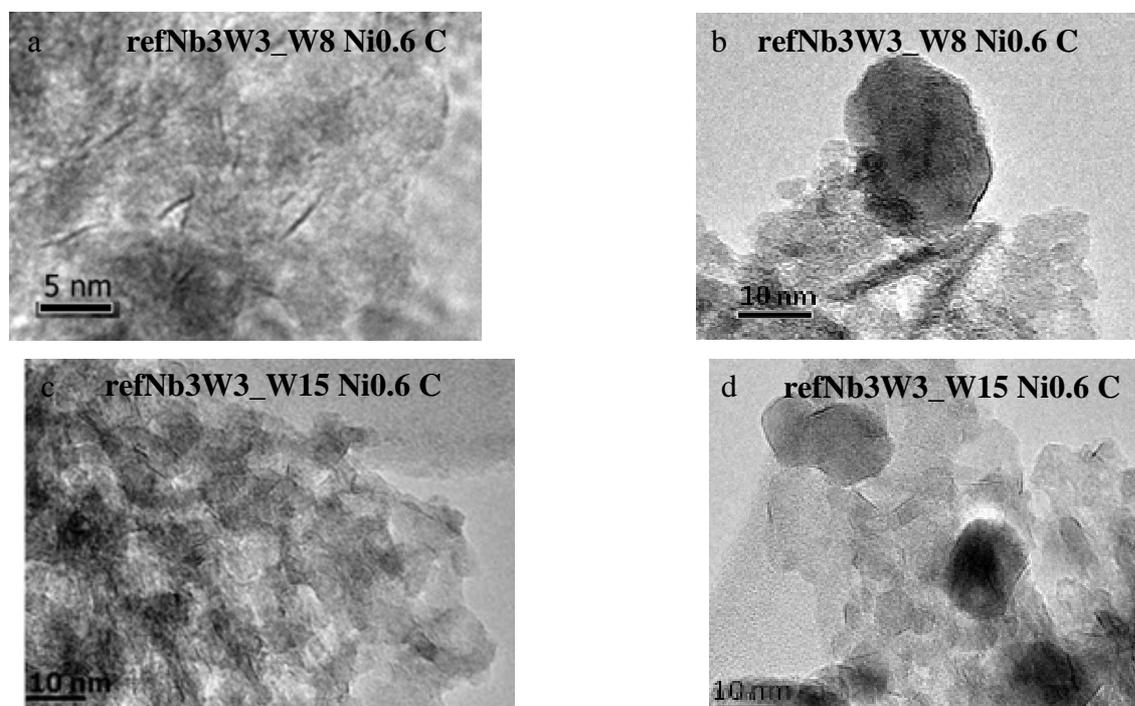


Figure 49. Comparaison des images MET pour les catalyseurs : (a)-(b) refNb3W3 Ni0.6 C chargé à 8% en WO_3 (c)-(d) refNb3W3_W15 Ni0.6 C chargé à 15% en WO_3 .

On observe beaucoup plus de feuillets pour le catalyseur de teneur en WO_3 plus élevée. Une étude statistique a permis de constater que la longueur moyenne des feuillets pour le catalyseur avec la teneur en WO_3 de 15% est très légèrement supérieure à celle de son homologue moins chargé – 3.5 nm contre 3.1 nm. La répartition en taille des feuillets est différente (Fig. 50). Pour le catalyseur plus chargé on observe plus de feuillets de taille comprise entre 2 et 4 nm, alors qu'ils ont une taille comprise entre 1 à 3 nm pour le catalyseur moins chargé. Pour les deux catalyseurs, on note la présence de feuillets d'une longueur allant jusqu'à 9 nm. Par ailleurs, les feuillets du catalyseur plus chargé sont également légèrement plus empilés – la moyenne est de 1.2 contre 1.0 pour le catalyseur chargé à 8% en WO_3 (Fig. 51). Les images ont également mis en évidence la présence de particules de NiS (Fig 49 b et d).

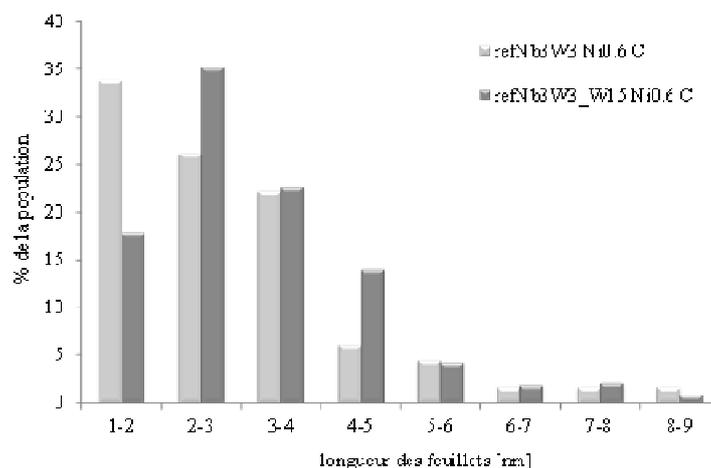


Figure 50. Répartition en longueur moyenne des feuillets les catalyseurs refNb3W3 Ni0.6 C (gris pale) et refNb3W3_W15 Ni0.6 C (gris foncé) sulfurés à 350°C.

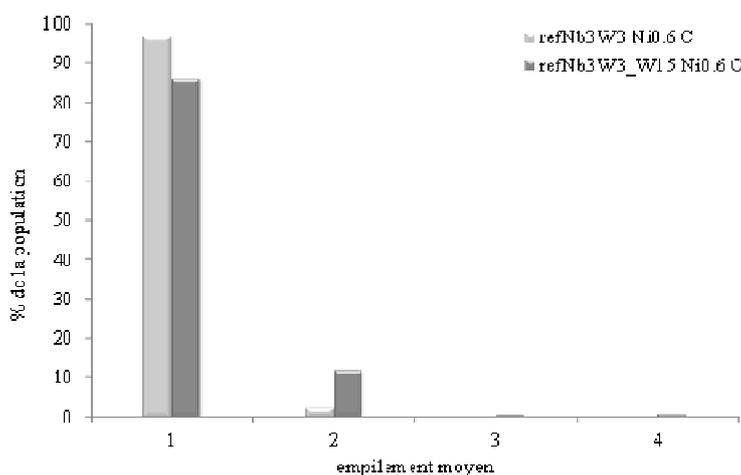


Figure 51. Répartition en empilement moyen des feuillets pour les catalyseurs refNb3W3 Ni0.6 C (gris pale) et refNb3W3_W15 Ni0.6 C (gris foncé) sulfurés à 350°C.

4.3.2. XPS

Le Tableau 10 présente la comparaison des contributions des phases WS₂, WO₃, WO_xS_y et NiWS pour les catalyseurs de référence NbW chargés à 8 et 15% en WO₃. Comme l'illustre la Figure 52, le taux de sulfuration augmente significativement avec l'augmentation de la teneur en tungstène, de 12% pour le catalyseur moins chargé jusqu'à 30% pour le catalyseur plus chargé. L'étude XPS a mis en évidence la présence de la phase oxysulfure pour le catalyseur refNb3W3 Ni0.6 C. Cette phase n'a pas été observée pour le catalyseur chargé à 15% en WO₃ alors que la contribution de la phase WO₃ est proche pour deux catalyseurs – 75% pour le moins chargé et 70% pour le plus chargé. La présence de cette phase oxysulfure

pourrait donc indiquer de plus fortes interactions W-Al₂O₃ lorsque le recouvrement est plus faible, freinant la sulfuration et expliquant le passage par un oxysulfure. L'augmentation de la teneur en tungstène a également une influence positive sur la formation de la phase active NiWS. L'analyse XPS indique un taux de promotion de 44% pour le catalyseur refNb3W3_W15 Ni0.6 C contre 19% pour le catalyseur moins chargé même si la décomposition des photopics Ni2p est délicate du fait d'un ratio bruit/signal élevé, en particulier pour le catalyseur moins chargé (Fig. 53).

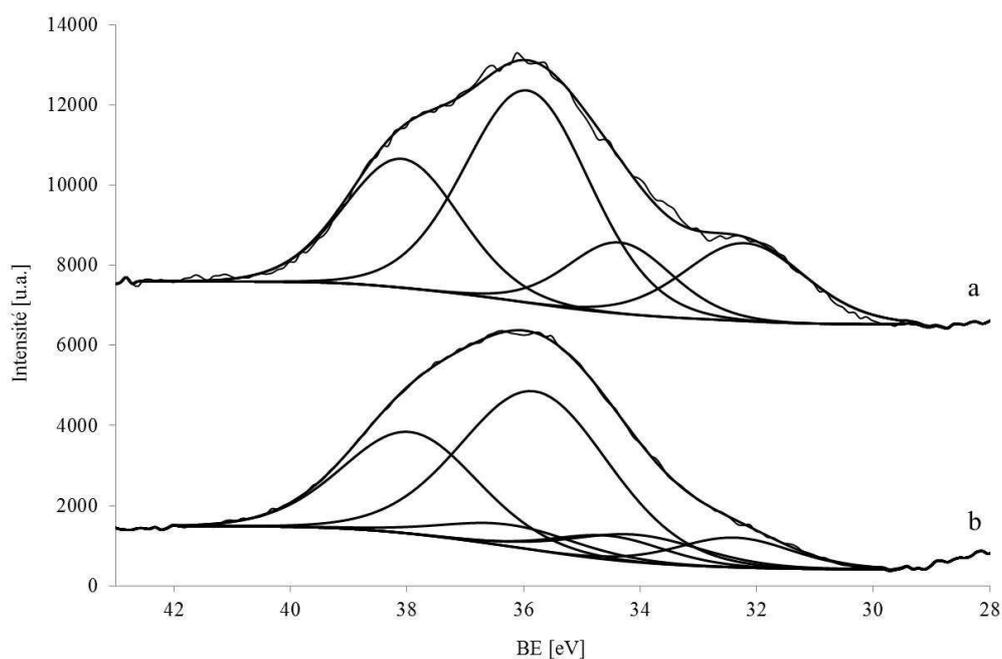


Figure 52. Photopics W4f des catalyseurs refNb3W3 Ni0.6 C chargés à : (a) 15% (b) 8% en WO₃.

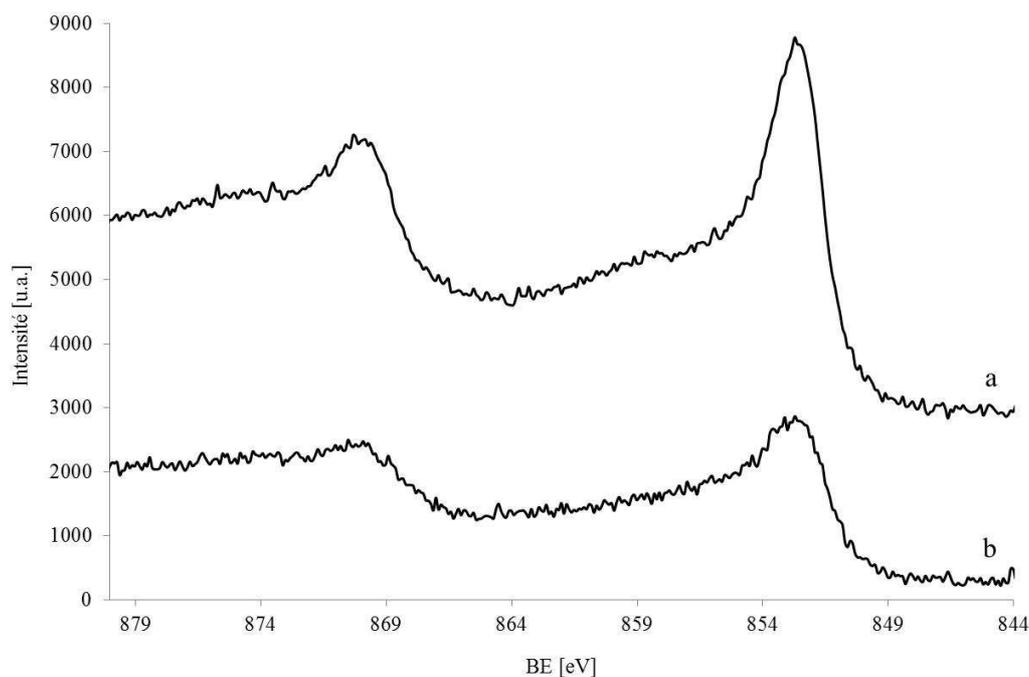


Figure 53. Photocopies Ni2p des catalyseurs refNb3W3 Ni0.6 C chargés à : (a) 15% (b) 8% en WO₃.

Tableau 10. Comparaison de la contribution des phases WS₂, WO₃, WO_xS_y (W⁵⁺) et NiWS pour les catalyseurs de référence NbW avec la teneur en WO₃ de 8 et 15%.

	Teneur en WO ₃ [%]	WS ₂	WO ₃	W ⁵⁺	NiWS
refNb3W3_W8 Ni0.6 C	8	12	75	13	19
refNb3W3_W15 Ni0.6 C	15	30	70	0	44

4.3.3. Corrélation de l'étude de la phase sulfure et de la performance catalytique

Les résultats de l'étude de la phase sulfure pour les catalyseurs de référence NbW chargés à 8 et 15% en WO₃ indiquent une influence positive de l'augmentation de la teneur en WO₃ sur la sulfurabilité des catalyseurs et la formation de la phase active NiWS. L'augmentation de l'activité pour les catalyseurs conduit à une augmentation de la vitesse d'hydrogénation intrinsèque. Le catalyseur refNb3W3_W15 Ni0.6 C et le catalyseur moins chargé montrent respectivement une vitesse de 0.90 et de 0.13 molécules converties par atome de tungstène par heure. Par ailleurs, si on compare les vitesses d'hydrogénation par atome de tungstène sulfuré, pour les catalyseurs refNb3W3_W15 Ni0.6 C et refNb3W3 Ni0.6 C nous obtenons respectivement des vitesses intrinsèques de 3.0 et 1.0 molécules converties par atome de tungstène sulfuré par heure. La vitesse intrinsèque d'hydrogénation a donc augmenté 3 fois lorsque la quantité de la phase WS₂ a elle aussi augmenté presque 3 fois.

L'augmentation de la vitesse intrinsèque d'hydrogénation pour les catalyseurs plus chargés est alors en bonne corrélation avec l'étude de la phase sulfure. A faible teneur on peut supposer qu'une interaction entre les espèces actives et le support rend difficile la sulfuration. Cette hypothèse est appuyée par la formation d'une espèce de type oxysulfure qui pourrait être un intermédiaire de sulfuration pour des particules de tungstène liées au support. Par ailleurs, les résultats obtenus pour le catalyseur chargé à 15% en WO_3 sont en bon accord avec les travaux de Ben Tayeb et al. [43] qui ont étudié des catalyseurs NiW/ASA chargés à 17% en WO_3 et qui ont montré que la phase oxysulfure n'apparaît plus à partir de $300^\circ C$.

5. Conclusions du Chapitre 2

Les sels de potassium ou de tétraméthylammonium des isopolyanions de type Lindqvist $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ avec les valeurs de $x = 0 - 4$ et 6 ont été synthétisés. De nombreux essais de synthèses directes et d'échanges ioniques ont montré qu'il n'était pas possible d'introduire le nickel en contre-cation dans la structure isopolyanionique.

Les spectres Raman et Infra-Rouge et leur comparaison avec les valeurs de la littérature ont permis de conclure à **la formation des composés voulus et à la maîtrise des synthèses**. L'anion $[NbW_5O_{19}]^{3-}$ obtenu sous forme de monocristal, a été étudié par Diffraction des Rayons X ce qui a permis d'identifier sa structure et de proposer comme formule – $TMA_2K[NbW_5O_{19}]$. La comparaison du diffractogramme sur poudre expérimental et théorique calculé à partir de cette structure, a montré que l'ensemble du solide obtenu est homogène en structure et composition. L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer le degré d'hydratation (qui augmente avec l'augmentation de la teneur en Nb) et de proposer des formules plus réalistes. Il faut souligner ainsi que tous **les sels de tétraméthylammonium sont en réalité des sels mixtes de TMA et K**. Finalement, l'étude de la solubilité, qui a mis en évidence une faible solubilité des isopolyanions synthétisés dans l'eau, a permis de sélectionner deux composés les plus solubles dans l'eau comme *précurseurs de la phase active* - $K_6[Nb_4W_2O_{19}]$ et $TMA_2K_3[Nb_3W_3O_{19}]$.

La première série de catalyseurs a été préparée avec une teneur en WO_3 de 8% et comparée avec les catalyseurs de référence NbW et NiW préparés à partir des précurseurs conventionnels. La deuxième série de catalyseurs a été préparée avec une teneur en WO_3 de 15% uniquement à partir de précurseurs conventionnels. Les catalyseurs ont été préparés sous forme non-promue et promue par du nickel avec un rapport Ni/W=0.3 et Ni/(Nb+W)=0.3 et à

l'état séché et calciné (les catalyseurs HPA) ou seulement calciné (catalyseurs de référence). Les catalyseurs ont été caractérisés à l'état oxyde par spectroscopie Raman qui a mis en évidence *la conservation des espèces isopolyanioniques après le séchage et leur décomposition (en polytungstate et polyniobate) après la calcination*. Finalement, l'analyse par Microsonde de Castaing a montré *une dispersion homogène de Nb, W et Ni dans les extrudés pour le catalyseur préparé par la voie HPA et une dispersion beaucoup plus hétérogène pour le catalyseur de référence* pour lequel les éléments étaient concentrés à la surface des extrudés. Cependant aucune phase massique n'a été mise en évidence par spectroscopie Raman. Cette méthode d'analyse, simple, nous permet de valider le concept qui suspectait une meilleure répartition de tous les éléments lorsque ceux-ci sont introduits au sein d'une même structure.

Tous les catalyseurs ont été testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane et les catalyseurs sélectionnés (préparés avec des solutions d'imprégnations conventionnelles chargés à 15% en WO_3) ont été testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline. Le test catalytique a montré une très faible vitesse intrinsèque d'hydrogénation des catalyseurs préparés par la voie HPA. Les catalyseurs de référence ont atteint des vitesses d'hydrogénation plus élevées mais qui sont restées cependant inférieures à celle de NiW excepté pour le catalyseur refNb3W3 Ni0.9 C. Notons l'intérêt de ce catalyseur préparé à partir de précurseurs conventionnels de tungstène et de niobium, chargé à 15% en WO_3 et de rapport Ni/W=0.9 qui est 20% plus actif que la référence NiW de même teneur en WO_3 et de rapport Ni/W=0.3. Nous n'avons malheureusement pas caractérisé ce catalyseur plus complètement : notamment les données XPS auraient peut-être pu nous aider à comprendre ces meilleures performances. Les catalyseurs chargés à 15% ont présenté une vitesse intrinsèque d'hydrogénation plus élevée que leurs homologues chargés à 8% en WO_3 , en raison d'un pourcentage de phase sulfure générée plus important. En effet, les premiers atomes de tungstène déposés sur le support se lient fortement à celui-ci. Plus on charge un catalyseur, moins les précurseurs sont en interaction avec le support et plus ils se sulfurent aisément générant un nombre de sites actifs plus important et donc une activité plus importante. Cette tendance a été conservée lors de l'hydrogénation du toluène en présence d'aniline. En isomérisation du cyclohexane, les catalyseurs de référence contenant du niobium sont bien plus actifs que le catalyseur NiW. Ces bonnes performances sont attribuées à *l'acidité de Brønsted amenée par le niobium sous sa forme oxyde*. Cependant les catalyseurs à base d'HPA, contenant pourtant du niobium, ne sont pas actifs en isomérisation. Les

éléments alcalins conduisent à une diminution de l'acidité du catalyseur, à l'inhibition des sites acides suite à l'adsorption et à la modification des propriétés isomérisantes [44, 45].

Afin d'expliquer les performances catalytiques en hydrogénation, deux hypothèses ont été proposées. Premièrement une mauvaise sulfurabilité des catalyseurs contenant du Nb en particulier, des catalyseurs préparés par la voie isopolyanionique, et deuxièmement une influence nocive des éléments alcalins présents dans le précurseur isopolyanionique. Une étude de la sulfuration a été entreprise par XPS et HRTEM pour comprendre les diverses performances des catalyseurs. La comparaison des catalyseurs Nb₃W₃ Ni_{0.6} C et refNb₃W₃ Ni_{0.6} C sulfurés à 350°C (la température du test catalytique) a montré une meilleure sulfurabilité du catalyseur à base d'isopolyanions et un taux de promotion plus élevé par rapport au catalyseur de référence. Cette observation ainsi que les vitesses intrinsèques d'hydrogénation recalculées par atome de tungstène sulfuré ont indiqué que ce n'est pas une mauvaise sulfurabilité des catalyseurs à base d'isopolyanions qui cause leur faible activité mais **la présence des éléments alcalins**. Ensuite, la comparaison du catalyseur NiW et du catalyseur de référence contenant du Nb a montré un meilleur taux de sulfuration et de promotion du catalyseur sans Nb par rapport au catalyseur avec Nb indiquant ainsi **un léger effet inhibiteur du niobium sur la formation du WS₂ et par conséquent de la phase active NiWS**. Au cours de l'étude de la phase sulfure, une étude de l'influence de la température (de 350 à 650°C) sur la sulfurabilité des catalyseurs NbW a été menée en mettant en évidence que, plus la température est élevée plus élevé est le taux de sulfuration du tungstène (jusqu'à 550°C car à 650°C un frittage a été observé). Simultanément, l'augmentation de la température a un effet négatif sur le taux de promotion pour le catalyseur d'isopolyanion et un effet positif pour le catalyseur de référence. Cette étude a aussi montré que **le niobium ne s'est jamais sulfuré** même à haute température. C'est donc bien le niobium sous sa forme oxyde qui apporte les propriétés acides au catalyseur. Cependant, à forte teneur, le catalyseur devient moins efficace en isomérisation, alors que ses propriétés hydrogénantes augmentent fortement, en relation avec la quantité de la phase active NiWS.

L'étude des catalyseurs préparés à partir d'isopolycomposés de type Lindqvist [Nb_xW_{6-x}O₁₉]^{(2+x)-} n'a pas permis de déterminer l'influence de la proximité des sites acides et hydro-déshydrogénants sur les performances catalytiques, en particulier en raison de la présence nocive des éléments alcalins. L'introduction du niobium, particulièrement sur les catalyseurs de référence, a permis d'atteindre des conversions isomérisantes élevées.

Cependant, le niobium semble inhiber la sulfuration du tungstène et la formation de la phase active NiWS. Les vitesses intrinsèques d'hydrogénation sont ainsi plus faibles que celles du catalyseur sans niobium. Le choix de la présence de niobium et de sa teneur devrait se faire alors en fonction de la réaction ciblée.

Références bibliographiques du Chapitre 2

1. Dabbabi M., Boyer M., *Syntheses et propriétés d'hexa niobo(V)-tungstates(VI)*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1976. **38**(5): p. 1011-1014.
2. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F., *Preparation of new oxidic precursors based on heteropolyanions for efficient hydrocracking catalysts*. Comptes Rendus Chimie, 2009. **12**(6-7): p. 692-698.
3. Martin C., Lamonier C., Fournier M., Mentré O., Harlé V., Guillaume D., Payen E., *Evidence and characterization of a new decamolybdocobaltate cobalt salt: an efficient precursor for hydrotreatment catalyst preparation*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(17): p. 4438-4448.
4. Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D., *Use of the cobalt salt of the heteropolyanion $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2* . Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 41-49.
5. Anderson T.M., Rodriguez M.A., Stewart T.A., Bixler J.N., Xu W., Parise J.B., Nyman M., *Controlled assembly of $[Nb_{6-x}W_xO_{19}]^{(8-x)-}$ ($x = 0-4$) Lindqvist ions with (amine)copper complexes*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(21): p. 3286-3294.
6. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Dabbabi M., *Etude de la structure des niobotungstates $Nb_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n)-}$ au moyen des spectres de vibration*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1977. **33**(2): p. 143-153.
7. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-216.
8. Dabbabi M., *Synthèse et propriétés électrochimiques de polyanions niobo-tungstiques*. 1975, thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie: Paris.
9. Mylrajan M., *High pressure FT-IR study of tétraméthylammonium nitrate*. Journal of Molecular Structure, 1995. **348**: p. 233.
10. Mylrajan M., Srinivasan T. K. K., *Vibrational study of phase transitions in $(CH_3)_3NHNO_3$* . The Journal of Chemical Physics, 1988. **89**(3): p. 1634.
11. Marashi M.S., Khaki J.V., Zabarjad S.M., *Comparing thermal and mechanochemical decomposition of ammonium paratungstate (APT)*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **30**(1): p. 177-179.
12. Kaezer França M.C., Eon, J., Fournier, M., Payen, E., Mentré, O., *$(Nb_2W_4O_{19})$, TMA_2 , $Na_4(OH_2)_{14}(SO_4)$: a new layered structure with Lindqvist heteropolyanions, XAS characterization of the HPAs*. Solid State Sciences, 2005. **7**(12): p. 1533-1541.
13. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F., *Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation*. Catalysis Today, 2010. **150**(3-4): p. 207-212.
14. Kim D.S., Wachs I.E., Ostromecki M., *Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. **106**(1-2): p. 93-102.
15. Jehng J.M., Wachs I.E., *Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides*. Chemistry of Materials, 1991. **3**(1): p. 100-107.

16. Day V.W., Klemperer W.G., Maltbie D.J., *Polyoxoanion-Supported Organoactinides: The $[(C_5H_5)_3U(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ Anions ($M = Nb, Ta$) and Their Thorium Analogues $[(C_5H_5)_3Th(MW_5O_{19})_2]^{5-}$* . *Organometallics*, 1985. **4**: p. 104-111.
17. Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E., *New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **98**(1-2): p. 39-48.
18. Gruia A., *Hydrotreating handbook of petroleum processing*, in *Handbook of Petroleum Processing*, D.S.J.S. Jones and P.R. Pujadó, Editors. 2006, Springer Netherlands. p. 321-354.
19. La Parola V., Deganello G., Venezia A.M., *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **260**(2): p. 237-247.
20. Muralidhar G., Massoth F.E., Shabtai J., *Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst*. *Journal of Catalysis*, 1984. **85**(1): p. 44-52.
21. Brunet S., Meya D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F., *On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **278**(2): p. 143-172.
22. Palcheva R., Spojakina A., Tyuliev G., Jiratova K., Petrov L., *The effect of nickel on the component state and HDS activity of alumina-supported heteropolytungstates*. *Kinetics and Catalysis*, 2007. **48**(6): p. 847-852.
23. Zuo D., Li D., Nie H., Shi Y., Lacroix M., Vrinat M., *Acid–base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. **211**(1-2): p. 179-189.s
24. Abdel-Rehim M.A., dos Santos A.C.B., Camorim V.L.L., da Costa Faro Jr. A., *Acid–base reactions on alumina-supported niobia*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **305**(2): p. 211-218.
25. Damyanova S., Dimitrov L., Petrov L., Grange P., *Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts*. *Applied Surface Science*, 2003. **214**(1–4): p. 68-74.
26. Huang N.K., Tsuchiya B., Neubeck K., Yamamoto S., Narumi K., Aoki Y., Abe H., Miyashita A., Ohno H., Naramoto H., *XPS investigation of niobium implanted into sapphire after annealing in reducing atmosphere*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998. **143**(4): p. 479-487.
27. Park D.-W., Kim B.-G., Kim M.-I., Kim I., Woo H.-C., *Production of ammonium thiosulfate by the oxidation of hydrogen sulfide over Nb-Fe mixed oxide catalysts*. *Catalysis Today*, 2004. **93–95**(0): p. 235-240.
28. Geantet C., Afonso J., Breyse M., Allali N., Danot M., *Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions*. *Catalysis Today*, 1996. **28**(1-2): p. 23-30.
29. Zhu Y.Q., Hsu W.K., Terrones M., Firth S., Grobert N., Clark R.J.H., Kroto H.W., Walton D.R.M., *Tungsten-niobium-sulfur composite nanotubes*. *Chemical Communications*, 2001(1): p. 121-122.
30. Zhu Y.Q., Hsu W.K., Firth S., Terrones M., Clark R.J.H., Kroto H.W., Walton D.R.M., *Nb-doped WS₂ nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, 2001. **342**(1–2): p. 15-21.
31. Coulier L., Kishan G., van Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W., *Influence of support-Interaction on the sulfidation behavior and hydrodesulfurization activity of Al₂O₃-Supported W, CoW, and NiW model catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(23): p. 5897-5906.

32. Ng K.T., Hercules D.M., *Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(19): p. 2094-2102.
33. Reinhoudt H.R., van der Meer Y., van der Kraan A.M., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., *The sulfidation mechanism of NiW/ γ -Al₂O₃ as a function of the calcination temperature studied with ⁵⁷Fe-MAS and temperature programmed sulfidation*. Fuel Processing Technology, 1999. **61**(1-2): p. 43-54.
34. Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Eliche-Quesada D., *Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1195-1206.
35. Kishan G., Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W., *Sulfidation and thiophene hydrodesulfurization activity of nickel tungsten sulfide model catalysts, prepared without and with chelating agents*. Journal of Catalysis, 2000. **196**(1): p. 180-189.
36. Yu G., Zhou Y., Wei Q., Tao X., Cui Q., *A novel method for preparing well dispersed and highly sulfided NiW hydrodenitrogenation catalyst*. Catalysis Communications, 2012. **23**(0): p. 48-53.
37. Hensen E.J.M., van der Meer Y., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W., *Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 16-32.
38. Spojakina A., Palcheva R., Jiratova K., Tyuliev G., Petrov L., *Synergism between Ni and W in the NiW/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. Catalysis Letters, 2005. **104**(1): p. 45-52.
39. Cui G., Wang J., Fan H., Sun X., Jiang Y., Wang S., Liu D., Gui J., *Towards understanding the microstructures and hydrocracking performance of sulfided Ni-W catalysts: Effect of metal loading*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(12): p. 2320-2327.
40. Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P., *A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis, 1984. **13**(1): p. 127-159.
41. Ninh, T.K.T., *Une nouvelle approche dans l'évaluation de l'effet de support des catalyseurs d'hydrodesulfuration*. 2011, thèse de doctorat Université Claude Bernard - Lyon 1: Lyon.
42. Ivanov V.A., Piéplu A., Lavalley J.C., Nortier P., *Effect of sodium oxide on the morphology and basicity of alumina*. Applied Catalysis A: General, 1995. **131**(2): p. 323-334.
43. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F., *Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **126**(0): p. 55-63.
44. Mey D., Bruneta S., Canaff C., Maugé F., Bouchy C., Diehl F., *HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium*. Journal of Catalysis, 2004. **227**(2): p. 436-447.
45. Calvino-Casilda V., Martin-Aranda R., Sobczak I., Ziolk M., *Modification of acid-base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports*. Applied Catalysis A: General, 2006. **303**(1): p. 121-130.

Chapitre 3

Etude des

hétéropolyanions silicium

- (niobium) - tungstène

et des catalyseurs Si(Nb)W

Chapitre 3 : Etude des hétéropolyanions silicium-(niobium)-tungstène et des catalyseurs Si(Nb)W

1. Hétéropolyanions silicium-(niobium)-tungstène	159
1.1. HPA de type Keggin et Keggin lacunaire	160
1.1.1. α -K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉]	161
1.1.2. α -K ₅ [Si(NbO ₂)W ₁₁ O ₄₀]	161
1.1.3. α -K ₅ [SiNbW ₁₁ O ₄₀]	162
1.2. Caractérisation des sels d'HPA silicium-(niobium)-tungstène et des catalyseurs à base d'HPA Si(Nb)W	163
1.2.1. Composés massiques	163
1.2.1.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge	163
1.2.1.2. Analyse thermogravimétrique	166
1.2.1.3. Etude de la solubilité	169
1.2.1.4. Conclusions	169
1.3. Catalyseurs silicium-(niobium)-tungstène	169
1.3.1. Préparation des catalyseurs	170
1.3.2. Nomenclature	170
1.3.3. Caractérisation à l'état oxyde	171
1.3.4. Test catalytique	172
1.3.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	172
1.3.4.2. Isomérisation du cyclohexane	174
1.4. Conclusions	176
2. Catalyseurs silicium-tungstène préparés à partir de l'acide silicotungstique	177
2.1. Préparation des catalyseurs	177
2.2. Nomenclature	178
2.3. Caractérisation à l'état oxyde	179
2.3.1. Spectroscopie Raman	179
2.3.2. Microsonde de Castaing (EPMA)	180
2.3.3. Conclusions	181
2.4. Test catalytique	182
2.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	182
2.4.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline	186
2.4.3. Isomérisation du cyclohexane	187
3. Conclusions du Chapitre 3	192
Références bibliographiques du Chapitre 3	194

Ce chapitre s'articule autour des hétéropolycomposés de type Keggin contenant du silicium, du tungstène et du niobium.

Dans un premier temps, cette étude s'intéresse à l'utilisation du silicium comme source d'acidité par le biais d'hétéropolyanions $[\text{SiW}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$ de type Keggin contenant ($x=1$) ou pas ($x=0$) du niobium. Elle complète aussi le travail du chapitre 2 sur les isopolyanions de type Lindqvist à base de Nb et W. L'emploi des précurseurs hétéropolyanioniques permet d'introduire au sein de la même molécule les précurseurs des deux types de sites actifs. D'une part le silicium et/ou le niobium qui peuvent générer les sites acides et d'autre part le tungstène dont la sulfuration conduit à la formation des sites hydro-déshydrogénants. Dans cette première partie, nous envisageons l'utilisation des composés $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$, $\text{K}_5[\text{Si}(\text{NbO}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{40}]$ et $\text{K}_5[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]$. Les synthèses de ces composés, leurs caractérisations et leurs performances catalytiques en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane des solides correspondants sont discutées.

Dans un deuxième temps, des catalyseurs ont été préparés à partir de l'acide silicotungstique $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ qui présente deux avantages. D'une part sa disponibilité en grande quantité car il s'agit d'un composé commercial, facile à synthétiser. D'autre part sa composition qui permet d'éviter la présence d'ions alcalins. Pour tenter de déterminer l'influence de la proximité des deux types de sites actifs, nous avons également préparés des catalyseurs de référence SiW en employant des précurseurs conventionnels et en introduisant indépendamment le silicium et le tungstène. Les catalyseurs ont été caractérisés à l'état oxyde et testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre (sans et avec l'aniline) et en isomérisation du cyclohexane.

La comparaison des deux systèmes Si(Nb)W et SiW12 avec des références NiW permettra d'évaluer l'influence de la présence d'un élément générant de l'acidité sur les performances catalytiques.

1. Hétéropolyanions silicium – (niobium) – tungstène

Les composés synthétisés appartiennent à la famille des hétérocomposés de type Keggin de formule générale $[\text{SiW}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$. Ils ont été préparés sous forme de sels de potassium. Cette étude ayant été menée parallèlement à l'étude décrite dans le chapitre 2 sur les

catalyseurs à base d’isopolyanions de type Lindqvist contenant du niobium, le rôle néfaste du potassium sur les performances catalytiques n’avait pas encore été mis en évidence.

1.1. HPA de type Keggin et Keggin lacunaire

Les hétéropolyanions de type Keggin $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ sont constitués d’un hétéroatome en environnement tétraédrique au centre de l’anion. Ce tétraèdre est entouré par 12 octaèdres MO_6 [1-3]. Selon la nature de l’atome X, les HPA de type Keggin sont stables jusqu’à un pH voisin de 3 ou 4 voire 6. Par un traitement basique, il est possible de former l’entité lacunaire $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ dans laquelle, un octaèdre MO_6 est éliminé [1]. La structure de Keggin peut potentiellement présenter cinq isomères formés par rotation de 60° d’un groupe trimétallique M_3O_{13} . Ces isomères sont notés α , β , γ , δ , ε [4]. Les isomères α , β et γ de l’anion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ont été isolés [4-10]. L’isomère ε existe uniquement sous forme du cation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)]^{7+}$ et l’isomère δ n’a pas été observé [4]. Les relations possibles entre les silicotungstates connus sont présentées sur la Figure 1.

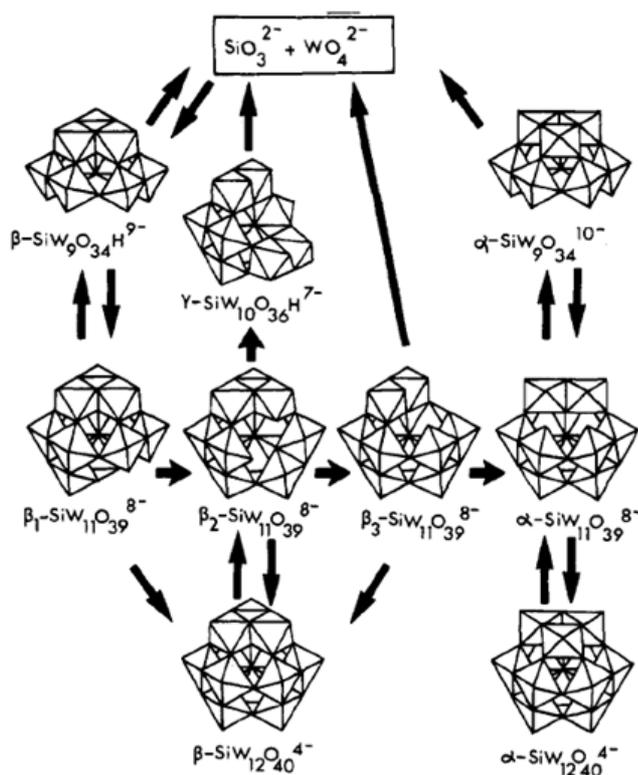


Figure 1. Relations entre différents silicotungstates connus [9].

D’après ce schéma, l’espèce $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ étudiée peut se transformer en $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ puis en $\alpha\text{-}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ avant la décomposition en ions tungstates. L’isomère $\beta_1\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$

peut se transformer en isomères β_2 et β_3 avant d'évoluer en α -[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ [6, 9]. Par ailleurs, grâce aux valeurs similaires de leurs rayons ioniques, il est envisageable de combler la lacune en W par un atome de niobium, tout en conservant la structure de l'anion [1, 4, 9, 11].

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les synthèses et les caractérisations des polyanions de type Keggin monovacant α -[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ et des composés dans lesquels un atome de Nb a été inséré dans la lacune pour former les composés α -[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀]⁵⁻ et α -[SiNbW₁₁O₄₀]⁵⁻.

1.1.1. α -K₈[SiW₁₁O₃₉] [12]

Ce composé est préparé selon le protocole suivant d'après :

$5.6 \cdot 10^{-2}$ mol de tungstate de sodium dihydraté Na₂WO₄·2H₂O et $5.2 \cdot 10^{-3}$ mol de métasilicate de sodium Na₂SiO₃ sont dissouts dans 30 mL d'eau chaude (60°C). La solution est ensuite acidifiée par 19.4 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 4 mol·L⁻¹ et chauffée à reflux pendant une heure. Après refroidissement de la solution, le sel de potassium est précipité par ajout de 0.1 mol de KCl solide. Le précipité récupéré après filtration est lavé avec une solution de KCl à 0.1 mol·L⁻¹. Le schéma de préparation est présenté sur la Figure 2.

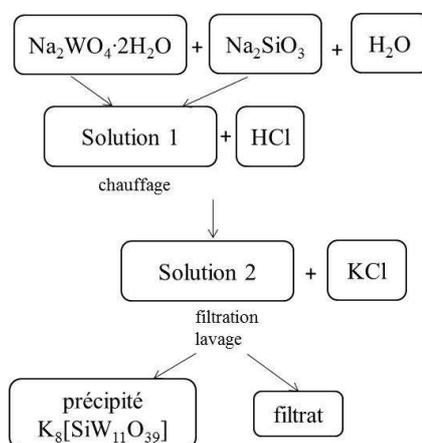


Figure 2. Schéma de synthèse de K₈[SiW₁₁O₃₉].

1.1.2. α -K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀] [13]

D'après le protocole de la référence [13], $4 \cdot 10^{-4}$ mol d'hexaniobate de potassium K₈[Nb₆O₁₉] est dissout dans 40 mL d'eau additionnée de 1 mL d'H₂O₂ (30%). Ensuite $2.6 \cdot 10^{-3}$ mol de α -K₈[SiW₁₁O₃₉] solide est ajoutée à la solution qui est ensuite acidifiée jusqu'à un pH

de 1.0 par une solution d'HCl 3 mol·L⁻¹. La solution est laissée 30 min sous agitation et le sel de potassium est précipité par ajout de 0.13 mol de KCl solide. Le schéma de synthèse est présenté sur la Figure 3.

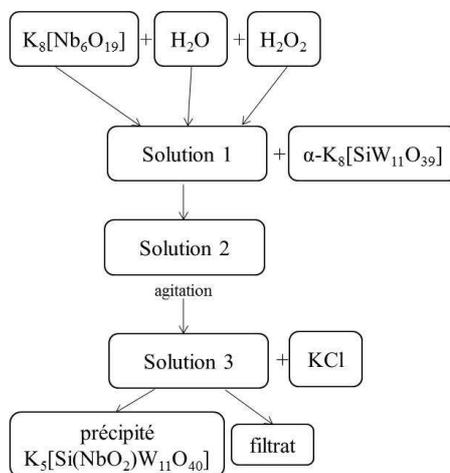


Figure 3. Schéma de synthèse de $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$.

1.1.3. α - $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$

Le composé a été obtenu par réduction du composé α - $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ par le bisulfite de sodium selon le protocole suivant :

$4 \cdot 10^{-3}$ mol de α - $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ a été dissout dans 35 mL d'eau et la solution jaune obtenue a été chauffée à 80°C. Le composé est ensuite réduit par ajout d'une solution de bisulfite de sodium $NaHSO_3$ (à 38-40%), qui a été ajoutée jusqu'à décoloration totale de la solution. La solution, concentrée de moitié, est refroidie à température ambiante. Le solide qui a cristallisé est récupéré par filtration. Le schéma de synthèse est présenté Figure 4.

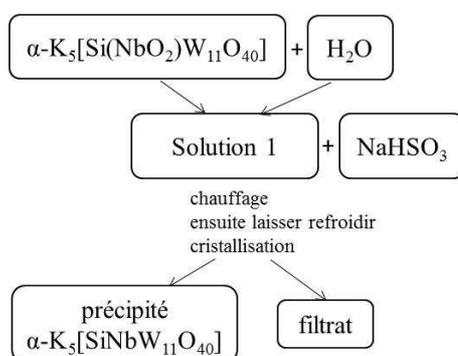


Figure 4. Schéma de synthèse de $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$.

1.2. Caractérisation des sels d'HPA silicium – (niobium) – tungstène et des catalyseurs à base d'HPA Si(Nb)W

1.2.1. Composés massiques

Les composés préparés ont été caractérisés par spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge et par analyse thermogravimétrique. En vue de la préparation des catalyseurs, la solubilité de ces composés a également été évaluée.

1.2.1.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge

Les spectres Raman ont été enregistrés entre 200 et 1100 cm^{-1} , domaine correspondant à la région de vibrations métal-oxygène. Les spectres sont présentés sur la Figure 5, et les fréquences expérimentales et celles issues de la littérature sont reportées dans le Tableau 1.

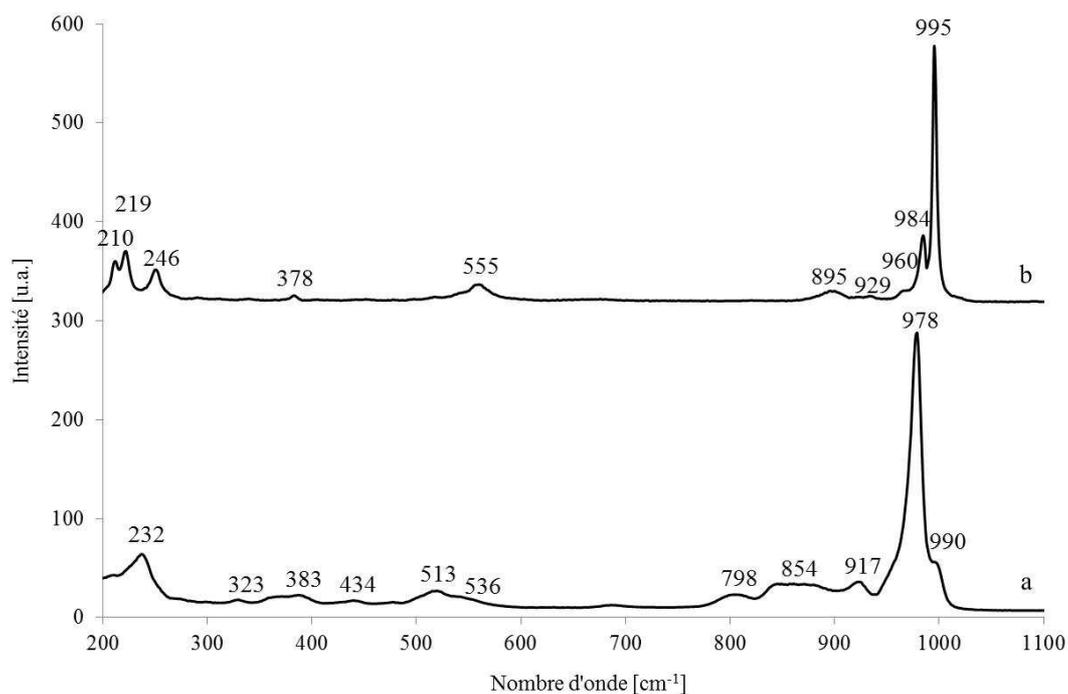


Figure 5. Spectres Raman des composés: (a) $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ (b) $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$.

Tableau 1. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman des composés $[\text{SiW}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$.

$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$		$[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$		attribution
exp.*	lit.** [14, 15]	exp.*	lit.** [18]	
990	993	995	992	$\nu_{\text{SW-O(d)}}$
978	963	984		
953	948	960	975	$\nu_{\text{as W-O(d)}}$
917	923	929		$\nu_{\text{s Nb-O(t)}}$
890		895	880	$\nu_{\text{W-Ob-W}}$
854	~850			
798	~800			$\nu_{\text{as W-Oc-W}}$
536	552	555		$\nu_{\text{s W-Oc-W}}$
513	520		526	Bandes de vibrations du « squelette »
434				
383	378	378	374	
323	329		334	
232	237	246	240	
		219		$\nu_{\text{sW-O(a)}}$

* exp – résultats expérimentaux, ** lit. – données de la littérature [14, 15, 18].

Lors des analyses Raman, en dépit de l'utilisation de filtres pour réduire la puissance du laser, le composé $\text{K}_5[\text{Si}(\text{NbO}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{40}]$ n'a pas pu être observé à l'aide de notre spectromètre. Il se décompose vraisemblablement thermiquement sous l'effet du rayonnement en raison de la faible énergie des liaisons peroxy. Le spectre du composé $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ est, quant à lui, observable (Fig. 5b). Il est dominé par la raie correspondant à la liaison $\text{W-O}_{(d)}$ relevée à 978 cm^{-1} . Le spectre obtenu est en accord avec les données de la littérature [14, 15] (Tableau 1). On observe des raies à 854 et 798 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations $\nu_{\text{W-Ob-W}}$ et $\nu_{\text{W-Oc-W}}$ respectivement qui ont été également rapportées dans la littérature [14, 16]. Les raies présentes entre 230 et 520 cm^{-1} correspondent aux vibrations du « squelette » [14, 16]. Il existe très peu de références pour le composé $\text{K}_5[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ [17]. Le spectre de $\text{K}_5[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ est dominé par une raie située à 995 cm^{-1} correspondant à une liaison W-O_d (Fig. 5a). Dabbabi [17] la note à 992 cm^{-1} . Nous retrouvons également une raie à 960 cm^{-1} correspondant à une vibration asymétrique W-O_d , Dabbabi la note à 975 cm^{-1} . [17]. La raie caractéristique de la vibration $\nu_{\text{s W-Oc-W}}$ observée à 555 cm^{-1} est plus proche de celle notée pour le sel $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ à 559 cm^{-1} [7, 17]. Nous retrouvons également à 378 cm^{-1} une raie correspondant à la vibration du « squelette ». L'allure du spectre Raman du composé $\text{K}_5[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]$ et les raies identifiées laissent penser que ce composé a bien été obtenu.

La nomenclature des atomes d'oxygène est présentée sur la Figure 6.

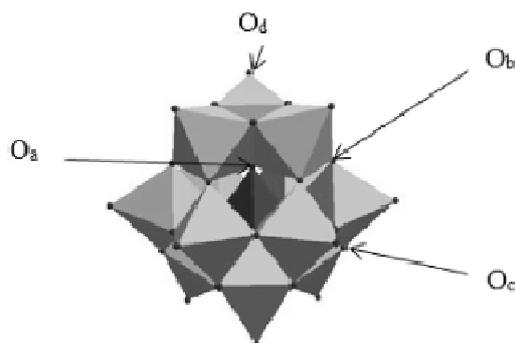


Figure 6. Structure de Keggin [1, 19, 20].

Les spectres **Infra-Rouge** sont relevés entre 400 et 1100 cm^{-1} , domaine correspondant aux vibrations métal-oxygène. Ils sont présentés sur la Figure 7 et la comparaison des valeurs expérimentales avec celles issues de la littérature est reportée dans le Tableau 2.

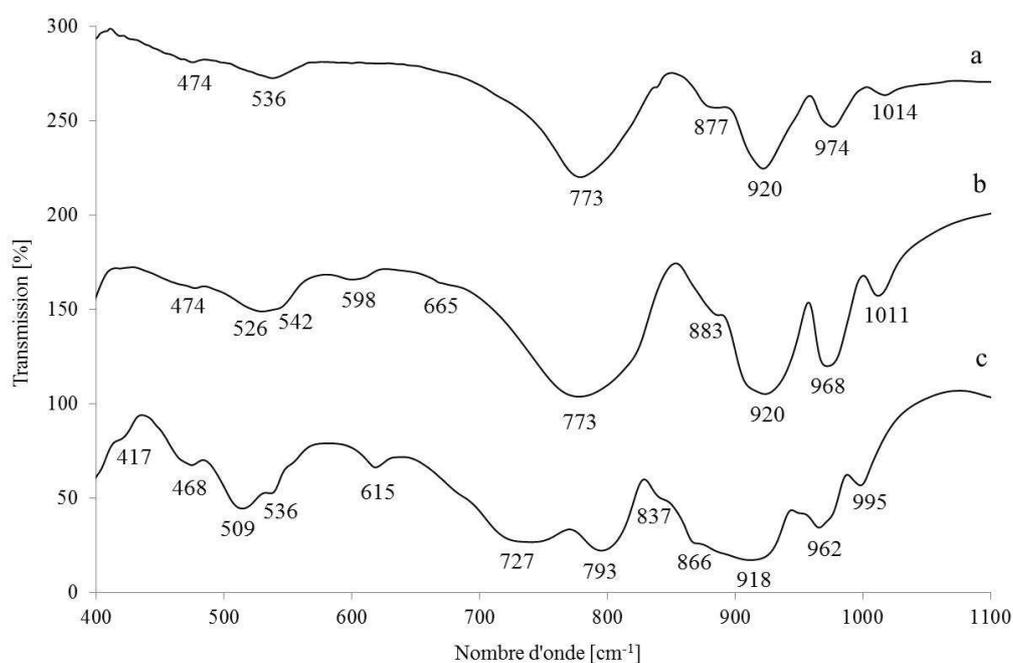


Figure 7. Spectres IR des composés: (a) $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ (b) $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ (c) $K_8[SiW_{11}O_{39}]$.

Sur les trois spectres, les bandes observées de 995 à 1012 cm^{-1} et de 962 à 972 cm^{-1} correspondent aux vibrations $W-O_d$ respectivement symétriques et asymétriques. La bande observée à 920 cm^{-1} est attribuée à la vibration $Si-O$ de l'unité SiO_4 . Le spectre du composé $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ présente des bandes très proches de celles observées par Dabbabi [17]. Nous observons la bande de vibration $W-O_{(d)}$ à 972 cm^{-1} et celle de $Si-O$ de l'unité SiO_4 à 918 cm^{-1} . Par ailleurs, la comparaison des bandes IR des composés $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ et $K_4[SiW_{12}O_{40}]$

dans le Tableau 2, comme déjà signalé pour les composés Nb-W, montre un déplacement des bandes vers de plus bas nombre d'onde pour le composé mixte SiNbW. Les bandes de vibrations $\nu_{as\ W-O(b)-W}$, $\nu_{as\ W-O(c)-W}$ et celles du "squelette" sont également en accord avec les résultats obtenus par Dabbabi [17].

Les spectres des composés $K_8[SiW_{11}O_{39}]$, $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ et $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ sont en accord avec les valeurs de référence [13-15, 17].

En conclusion, selon les résultats des caractérisations Raman et Infra-Rouge, les hétéropolycomposés de type Keggin $[SiW_{12-x}Nb_xO_{40}]^{(4+x)-}$ ont été bien obtenus.

Tableau 2. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres IR.

$[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$		$[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]^{5-}$		$[SiNbW_{11}O_{40}]^{5-}$		$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	attribution
exp.*	lit.**[14]	exp.*	lit.**[13]	exp.*	lit.**[18]	lit.**[7]	
		1009	1013	1012	1015	1020	
995	998	968	969	972	970	980	$\nu_{sW-O(d)}$
962	959					940	$\nu_{as\ W-O(d)}$
918		920	913	918	917	925	$\nu_{as\ Si-O(a)}$
900	890	883	884	874	878	894	$\nu_{as\ W-O(b)-W}$
837	843					878	
791	795				790		$\nu_{as\ W-O(c)-W}$
		771	779	773		780	
729	730		671				
615							Bandes de vibrations du « squelette »
		598	597		595		
532	540		545		545	550	
509		525	526	534	520	530	
471				471		474	

* exp – résultats expérimentaux, ** lit. – données de la littérature [7, 13, 14]

1.2.1.2. Analyse thermogravimétrique

Des analyses ATG et ATD effectuées sur les composés Si(Nb)W ont permis de préciser leur degré d'hydratation et de connaître leur domaine de stabilité thermique. Les Figures 8 et 9 présentent les courbes ATG et ATD du sel $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ et des sels contenant du niobium $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ et $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$.

Si on considère que le sel $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ se décompose selon le schéma suivant:



on attend une perte de masse correspondant à la perte d'eau de cristallisation. On observe en fait deux pertes de masse séparées par un pseudo-palier de 120 à 600°C. La première perte de masse de 3.2%, accompagnée d'un pic endothermique en ATD, est observée jusqu'à environ 120°C. Cette perte peut être attribuée à la perte de 6 molécules d'eau. Ensuite jusqu'à 620°C un pseudo-palier est observé (avec une légère pente de perte de masse) qui pourrait être attribué à la formation de l'espèce métastable $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ anhydre. La perte de masse au-delà de cette température correspondrait à un artefact.

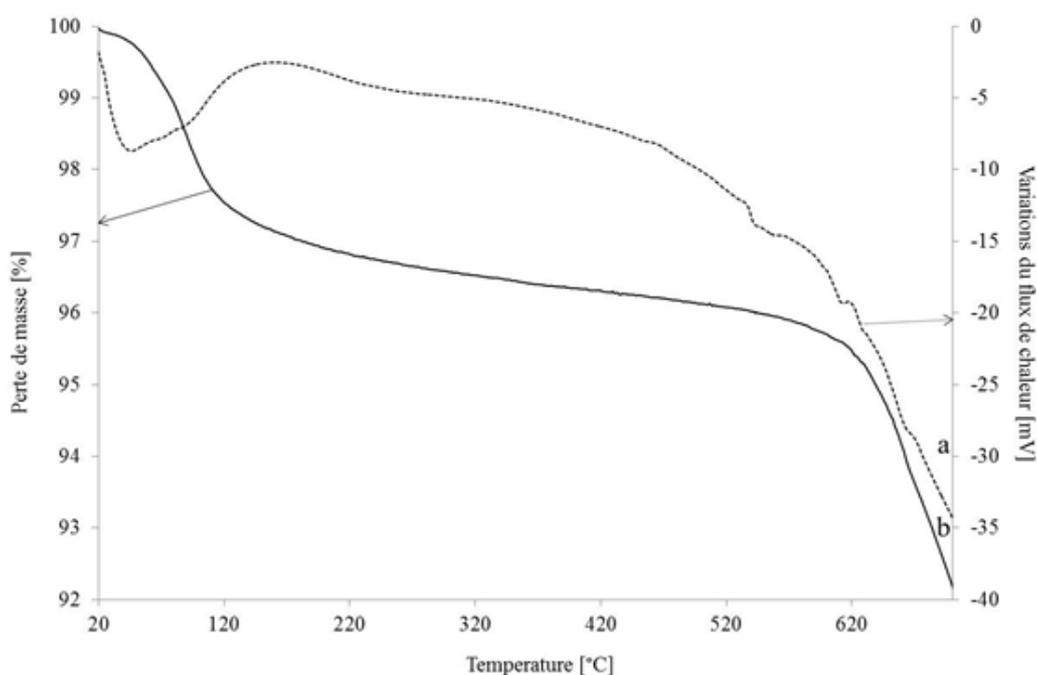


Figure 8. Courbes ATG/ATD du sel $K_8[SiW_{11}O_{39}]$: (a) ATD (b) ATG.

La Figure 9 présente la comparaison des courbes ATG et ATD pour les composés $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ et $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$.

Le sel $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ pourrait se décomposer selon le schéma :



et le sel $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ selon le schéma :



La perte de masse totale enregistrée pour $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ est égale à 6.1%. La première perte de 4.6% est corrélée avec deux pics endothermiques à 50 et 190°C et correspond à la perte de 8 molécules d'eau. Ensuite de 360 à 440°C, d'une manière inattendue, on observe trois petites pertes de masse égale à 1.1% au totale. Ce phénomène est observé dans toutes les analyses refaites pour ce composé. Ces pertes pourraient être attribuées à la présence éventuelle d'impuretés provenant de la préparation (par exemple des ions sulfites). Ensuite, à partir de 440°C un palier est observé.

La perte totale de masse calculée pour $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ est de 4.75%. La première perte égale à 3.75%, est accompagnée d'un pic endothermique observée jusqu'à environ 140°C. Elle correspondrait à la perte de 6.5 molécules d'eau.

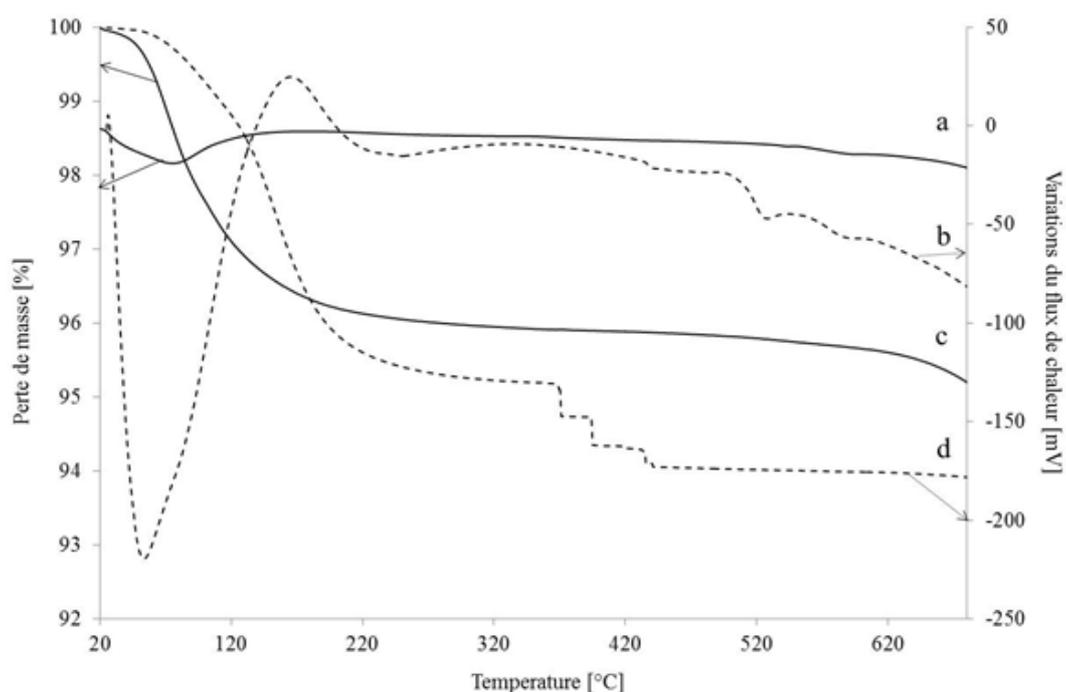


Figure 9. Courbes ATG/ATD des sels $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ (courbes continues) et $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ (courbes en pointillé) : (a) ATD de $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ (b) ATD de $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ (c) ATG de $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ (d) ATG de $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$.

Les trois sels étudiés sont hydratés, le degré d'hydratation estimé selon les pertes de masses est le suivant :

- ❖ $K_8[SiW_{11}O_{39}] \cdot 6H_2O$
- ❖ $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}] \cdot 6.5H_2O$
- ❖ $K_5[SiNbW_{11}O_{40}] \cdot 8H_2O$.

1.2.1.3. Etude de la solubilité

Selon la méthode utilisée pour le groupe des hétéropolycomposés de type Lindqvist décrits dans le chapitre 2, la solubilité des composés de type Keggin a été évaluée en vue de la préparation des catalyseurs. L'estimation de la solubilité dans l'eau à température ambiante et à 70°C est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3. Estimation de la solubilité des différents sels de type Keggin dans l'eau.

Composé		solubilité		teneur correspondante	
		mol W·L ⁻¹	mol Nb·L ⁻¹	WO ₃ [%]	Nb ₂ O ₅ [%]
K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉]	T.amb.	0.2	-	4	-
K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉]	70°C	1.0	-	20	-
K ₅ [Si(NbO ₂)W ₁₁ O ₄₀]	T.amb.	0.4	0.04	6	0.3
K ₅ [Si(NbO ₂)W ₁₁ O ₄₀]	70°C.	1.5	0.14	23	1.1
K ₅ [SiNbW ₁₁ O ₄₀]	T.amb.	7.4·10 ⁻⁴	6.7·10 ⁻⁵	0.1	0.01
K ₅ [SiNbW ₁₁ O ₄₀]	70°C	4.1·10 ⁻³	3.7·10 ⁻⁴	0.6	0.06

Les composés K₈[SiW₁₁O₃₉] et K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀] sont les plus solubles dans l'eau, en particulier à 70°C. Pour cette raison ils ont été sélectionnés pour la préparation des catalyseurs.

1.2.1.4. Conclusions

Les sels de potassium d'HPA contenant du niobium, du silicium et du tungstène appartenant à la famille de Keggin K₈[SiW₁₁O₃₉], K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀] et K₅[SiNbW₁₁O₄₀] ont été synthétisés. Les composés ont été caractérisés par spectroscopies Raman et IR qui ont confirmé la formation des sels recherchés. En prenant en considération la solubilité des HPA synthétisés, deux précurseurs ont été sélectionnés pour la préparation des catalyseurs **K₈[SiW₁₁O₃₉]** et **K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀]**.

1.3. Catalyseurs silicium – (niobium) – tungstène

Dans cette partie du travail, les catalyseurs préparés à partir des sels d'hétéropolyanions Si(Nb)W de type Keggin précédemment décrits sont présentés et caractérisés par spectroscopie Raman à l'état oxyde. Les performances de ces nouveaux catalyseurs ont été

évaluées en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane. L'importance de l'effet négatif du potassium n'était pas connue au moment de la réalisation des tests, les systèmes Lindqvist NbW et Keggin Si(Nb)W ayant été étudiés en parallèle.

1.3.1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs supportés sur alumine ont été préparés à partir des HPA précédemment retenus avec une teneur en WO_3 de 8% comme les catalyseurs NbW de type Lindqvist présentés dans le chapitre 2. Cette teneur a été choisie pour pouvoir comparer les catalyseurs HPA NbW et Si(Nb)W. De plus, des catalyseurs ont été préparés à partir de $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ et d'oxalatonioabate d'ammonium (imprégnation simultanée) avec un ratio Nb/W=1:11 correspondant à celui calculé pour $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$. L'étude de ces deux systèmes a pour but de comparer l'activité catalytique de catalyseurs dont les éléments W et Nb sont introduits à l'aide des deux précurseurs indépendants ou via l'HPA $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$. Un catalyseur conventionnel NiW ne contenant pas de niobium ni de silicium a été préparé comme catalyseur de référence. Les catalyseurs ont été préparés sous forme non-promue et promue par du nickel avec le rapport Ni/W=0.3 et les catalyseurs HPA sous forme séché et calciné.

La méthode de préparation est identique à celle employée pour les catalyseurs NbW décrits dans le chapitre 2.

1.3.2. Nomenclature

Les catalyseurs préparés sont notés Si(NbO₂)W₁₁, SiW₁₁ selon l'HPA utilisé et SiW₁₁_Nb lorsque le niobium est introduit via l'oxalatonioabate d'ammonium. Les catalyseurs promus sont notés par le symbole Ni et correspondent à un rapport Ni/W=0.3. Les catalyseurs à l'état séché sont notés par le symbole S et à l'état calciné par le symbole C. Un récapitulatif de la nomenclature employée et des précurseurs utilisés est présenté dans le Tableau 4.

Tableau 4. Nomenclature des catalyseurs.

Nom du catalyseur	Précurseurs	Etat	Teneur en WO ₃ [%]
Si(NbO ₂)W11	K ₅ [Si(NbO ₂)W ₁₁ O ₄₀]	séché et calciné	8
Si(NbO ₂)W11 Ni	K ₅ [Si(NbO ₂)W ₁₁ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	8
SiW11	K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉]	séché et calciné	8
SiW11 Ni	K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	8
SiW11_Nb	K ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉], oxalate Nb	séché et calciné	8
NiW	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8

1.3.3. Caractérisation à l'état oxyde

Les spectres Raman des catalyseurs à l'état séché (S) et calciné (C) sont présentés sur la Figure 10. La présence de nickel n'a aucune influence sur l'allure des spectres Raman qui sont identiques pour les composés contenant du nickel ou non. Un seul spectre est donc présenté pour un catalyseur promu ou non, le symbole Ni étant noté entre parenthèses (Ni).

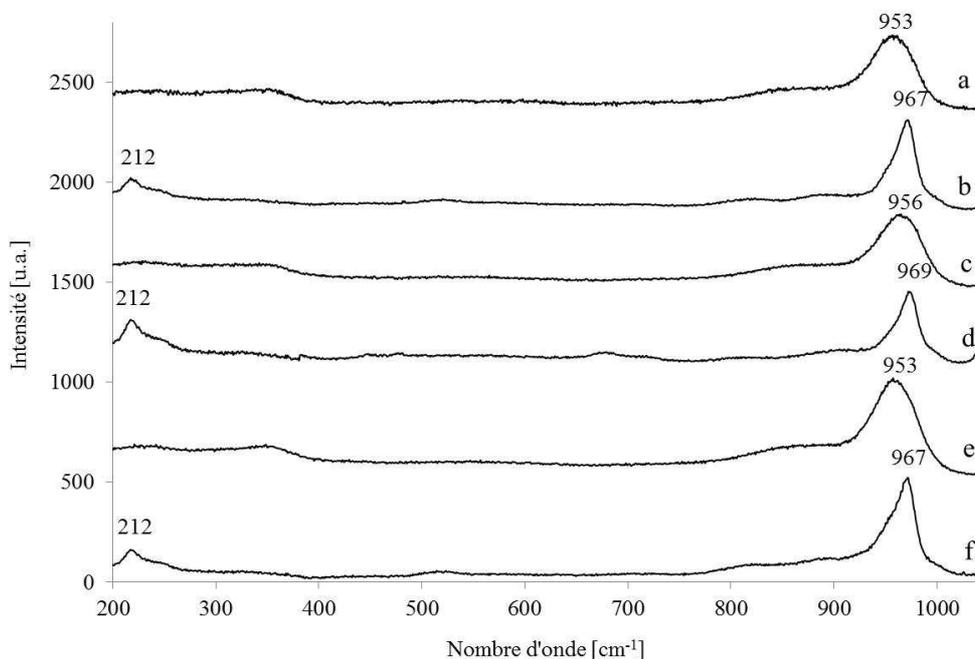


Figure 10. Spectres Raman des catalyseurs : (a) Si(NbO₂)W11 (Ni) C (b) Si(NbO₂)W11 (Ni) S (c) SiW11_Nb (Ni) C (d) SiW11_Nb (Ni) S (e) SiW11 (Ni) C (f) SiW11 (Ni) S.

Comme constaté Figure 10, les spectres des solides supportés présentent des raies très larges, l'élargissement est habituellement attribué à la dispersion des espèces sur le support. Les spectres Raman présentent une allure similaire pour les catalyseurs séchés préparés à partir de 3 précurseurs différents. En dépit de l'élargissement global des raies, il est possible d'identifier la raie caractéristique du composé $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ à 967 (969) cm^{-1} sur les spectres Raman des trois types de catalyseurs séchés [14]. On peut ainsi conclure à la présence, au moins partielle, de la structure du $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ à l'état séché. En revanche, la similitude entre les spectres des catalyseurs préparés à partir de $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ et $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ indique que le composé peroxy, dont nous n'avons pas réussi à obtenir le spectre Raman, évolue après dépôt sur le support. Les spectres Raman des catalyseurs calcinés présentent une large bande centrée sur 953 (956) cm^{-1} qui est attribuée à des entités polytungstates [21], indiquant la décomposition de l'HPA pendant la calcination.

1.3.4. Test catalytique

Afin de caractériser leur pouvoir hydrogénant et isomérisant, les catalyseurs ont été testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane.

1.3.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre

La Figure 11 présente les résultats catalytiques en hydrogénation du toluène en présence de soufre pour les catalyseurs Si(Nb)W. La vitesse d'hydrogénation de ces catalyseurs a été comparée avec celle du catalyseur de référence NiW.

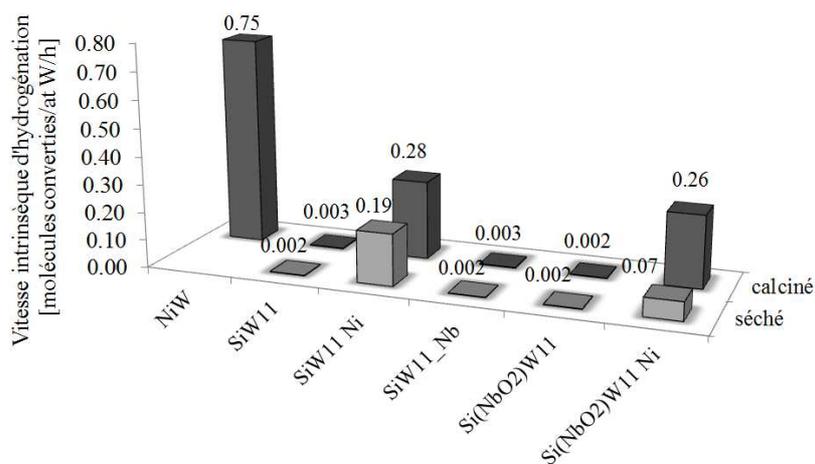


Figure 11. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] pour les catalyseurs Si(Nb)W11.

Les catalyseurs non promus ont une activité quasi nulle. Tous les catalyseurs promus à base de précurseurs hétéropolyanioniques contenant du silicium présentent des activités plus faibles que celle du catalyseur NiW (inférieures à 0.28 contre 0.75 molécules de toluène par atome de tungstène pour le catalyseur NiW). Ces plus faibles valeurs sont imputées à la présence de potassium, en accord avec l'effet nocif des éléments alcalins reporté pour les catalyseurs NbW dans le chapitre 2, et non à la présence de silicium. En effet, les travaux de la littérature, notamment ceux de Griboval et al. [22, 23] sur des catalyseurs promus à base de $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en HDS du thiophène ou de Ben Tayeb et al [14, 21] sur des catalyseurs promus à base de $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ en hydrogénation du toluène ne montrent aucun effet négatif de la présence de silicium.

Par ailleurs, les catalyseurs promus calcinés SiW11 Ni et Si(NbO)2W11 Ni montrent une vitesse d'hydrogénation de 0.26 et 0.28 molécules converties, bien supérieure à celle des catalyseurs NbW préparés à partir d'HPA de type Lindqvist (0.0023 pour le catalyseur Nb4W2 Ni0.9 C). On peut alors supposer, que les catalyseurs NbW de type Lindqvist sont plus affectés par la présence du potassium et du sodium en raison d'une teneur relative K/W plus élevée (1 pour le système Nb3W3 et 3 pour Nb4W2) par comparaison au système Si(Nb)W (5/11 pour $\text{K}_5[\text{Si}(\text{NbO}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{40}]$ et 8/11 $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$). L'effet inhibiteur serait donc moins prononcé sur le système SiNbW. Par ailleurs, une telle différence d'activité entre les deux systèmes HPA s'explique également par la teneur en niobium élevée dans les catalyseurs Lindqvist NbW, dont la présence nuit à la sulfuration du tungstène (comme montré précédemment), affectant la formation de la phase active NiWS. En faible quantité dans le catalyseur Si(NbO)2W11 Ni, qui présente la même activité que SiW11 Ni, elle ne semble plus affecter la formation d'espèces actives NiWS.

Cette explication sur l'influence de la teneur élevée en niobium sur la sulfuration est confortée par les résultats catalytiques des catalyseurs de référence du chapitre 2, refNb3W3 Ni0.3 C et refNb4W2 Ni0.3 C, ne contenant pas d'alcalins, et qui ont des vitesses d'hydrogénation de 0.11 et 0.18 molécules converties par atome de tungstène inférieures à celles de SiW11 Ni C et Si(NbO)2W11 Ni C de même rapport Ni/W=0.3.

L'effet cumulé de la présence d'alcalins et d'une teneur élevée en niobium conduit alors à des solides d'activité proches de 0 dans le système Lindqvist du chapitre 2.

Sur le système de type Keggin Si(Nb)W, l'effet promoteur du nickel est mis en évidence, ainsi qu'un effet bénéfique de la calcination. Pour les catalyseurs séchés, la vitesse intrinsèque augmente de 0.002 à 0.19 molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure pour le catalyseur séché SiW11 promu et de 0.002 à 0.07 pour le catalyseur séché Si(NbO₂)W11 promu. Pour les catalyseurs calcinés les vitesses sont de 0.28 et 0.26 molécule de toluène convertie par atome de tungstène par heure respectivement pour les catalyseurs SiW11 Ni C et Si(NbO₂)W11 Ni C.

Finalement, la comparaison des catalyseurs SiW11_Nb et Si(NbO₂)W11, dans lesquels le niobium a été introduit respectivement via l'HPA et le précurseur conventionnel n'est pas possible en raison d'une très faible activité et nous ne pouvons donc pas conclure quant à l'influence de la méthode d'introduction du W et du Nb. Nous ne pouvons pas conclure non plus sur l'influence du silicium en raison de la présence des éléments alcalins et d'une très faible activité.

Sur ce système, à ce stade, il n'est pas possible de mettre en avant un rôle particulier du silicium qui est, dans nos solides, en présence de potassium.

1.3.4.2. Isomérisation du cyclohexane

La Figure 12 présente les résultats en conversion du cyclohexane (en % de conversion).

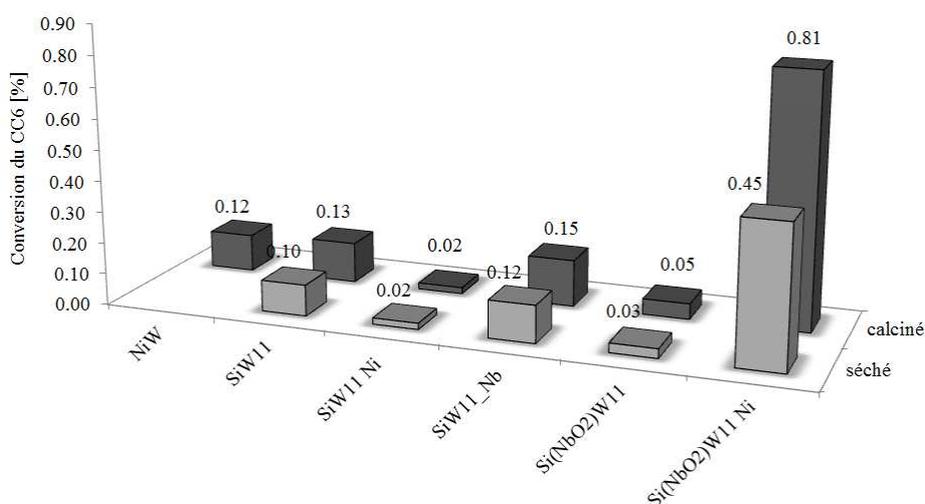


Figure 12. Conversion du cyclohexane [%] pour les catalyseurs Si(Nb)W11.

Hormis les catalyseurs Si(NbO₂)W Ni, les conversions des catalyseurs SiW11 (Ni) et même de ceux contenant du niobium sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le système NiW. Le potassium semble donc affecter également l'activité isomérisante du système Si(Nb)W puisque l'on s'attendait pour ces catalyseurs, par le biais du silicium supposé créer des sites acides, comme y reviendra dans la deuxième partie de ce chapitre, à une activité isomérisante beaucoup plus élevée.

Les catalyseurs SiW11 à l'état non-promu sont cependant légèrement plus actifs que le catalyseur NiW alors que ces mêmes catalyseurs à l'état promu perdent leur activité. Les catalyseurs SiW11 et SiW11_Nb présentent des conversions similaires, indiquant que le niobium introduit via le précurseur conventionnel n'a pas d'influence sur l'activité isomérisante.

Un comportement différent est observé pour la famille des catalyseurs Si(NbO₂)W11. Les catalyseurs à l'état non-promu sont très peu actifs, avec une conversion proche de celle du catalyseur NiW. Les catalyseurs promus deviennent beaucoup plus actifs avec, par exemple, 0.81% pour Si(NbO₂)W11 Ni C contre 0.05% pour le même catalyseur sans nickel. Le même effet positif du nickel avait été noté pour les catalyseurs Nb₄W₂ et Nb₃W₃ préparés à partir d'HPA qui, avec le rapport Ni/W=0.3, atteignaient respectivement 0.56 et 0.26% de conversion alors que la conversion du même système non promu était seulement de 0.02-0.03%. Les catalyseurs de référence refNb₃W₃ et refNb₄W₂ présentaient également ce type de comportement. Ces résultats confirment que, indépendamment de l'HPA initial, pour les systèmes catalytiques contenant du niobium, l'ajout de promoteur a un effet bénéfique en conversion du cyclohexane. Le promoteur, d'après les travaux de Zuo et al. [22], favorise l'acidité de Brønsted et conduit à un nombre plus important d'ions H⁺ disponibles pour la réaction. En revanche, le rôle du niobium (introduit ici en faible quantité), s'il n'est pas associé au nickel, ne semble pas déterminant comme le montrent les valeurs de conversion équivalentes des catalyseurs non promus SiW11 et SiW11_Nb.

La comparaison des catalyseurs contenant du silicium avec le catalyseur de référence NiW ne permet pas de conclure à une influence du silicium. La présence de silicium ne permet pas d'augmenter la conversion isomérisante probablement du fait de la présence des éléments alcalins. L'augmentation de la conversion isomérisante pour des catalyseurs Si(NbO₂)W11 Ni n'est vraisemblablement pas due au silicium. Si elle était due au silicium, elle serait déjà

observée sur les catalyseurs SiW11 Ni. Pour les solides promus, cette augmentation est alors attribuée uniquement au niobium comme mentionné précédemment.

La comparaison des catalyseurs non promus SiW11_Nb, pour lesquels le niobium a été introduit via le précurseur conventionnel, et des catalyseurs Si(NbO₂)W11 où le niobium est introduit dans la structure hétéropolyanionique ne permet pas d'apprécier le rôle du précurseur car les valeurs de conversion des systèmes non promus restent peu élevées.

Finalement, la comparaison des catalyseurs à l'état séché et calciné montre des conversions similaires pour les solides issus du précurseur K₈[SiW₁₁O₃₉]. Pour les catalyseurs Si(NbO₂)W11, en particulier à l'état promu, nous observons une augmentation de la conversion après calcination. L'HPA déposé sur le support ne présente pas de propriétés acides. Mais, une fois le solide calciné et la structure hétéropolyanionique décomposée, les oxydes de niobium et de silicium sont formés, des sites acides sont créés et maintenus après sulfuration.

1.3.5. Conclusions

Trois composés de la famille Keggin K₈[SiW₁₁O₃₉], K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀] et K₅[SiNbW₁₁O₄₀] ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopies Raman et IR qui ont confirmé la formation des sels attendus. En raison de leur solubilité, deux sels - K₈[SiW₁₁O₄₀] et K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀] - ont été sélectionnés pour la préparation des catalyseurs. Les catalyseurs ont été préparés avec une teneur en WO₃ de 8%, non-promu et promu par du nickel avec le ratio Ni/W=0.3, sous forme séchée et calcinée. Les spectres Raman des catalyseurs ont indiqué la préservation du composé K₈[SiW₁₁O₃₉] après séchage et l'évolution du composé K₅[Si(NbO₂)W₁₁O₄₀] probablement en K₈[SiW₁₁O₃₉] après le dépôt sur le support et séchage. A l'état calciné, l'HPA n'est pas conservé.

Les faibles activités des catalyseurs préparés à partir des sels de potassium ont confirmé le rôle nocif des éléments alcalins sur l'activité hydrogénante déjà mis en évidence lors de l'étude du système NbW. Par ailleurs, les catalyseurs Si(Nb)W montrent des vitesses d'hydrogénation plus élevées par rapport aux catalyseurs NbW préparés à partir d'HPA de type Lindqvist. Cela peut être lié à une faible teneur en Nb sur les catalyseurs Si(Nb)W donc à un effet quasi nul du niobium sur la sulfuration du tungstène. Comme mis en évidence dans le chapitre 2, le niobium inhibe la sulfuration du tungstène et la formation de la phase active

NiWS sur les catalyseurs Nb₃W₃ et Nb₄W₂. Cet effet serait donc négligeable sur les catalyseurs Si(Nb)W. Nous ne pouvons pas apprécier le rôle du silicium en raison de l'inhibition par les éléments alcalins.

En isomérisation du cyclohexane, les catalyseurs contenant du silicium, voire du niobium ont une activité isomérisante similaire ou légèrement supérieure à celle notée pour le catalyseur NiW. Il semble alors que la présence des éléments alcalins empêche l'amélioration de la conversion isomérisante et l'évaluation de l'effet de silicium. Cependant, les catalyseurs Si(NbO₂)W₁₁ Ni sont les plus actifs. Comme pour les catalyseurs Nb₃W₃ et Nb₄W₂, nous avons observé une augmentation de la conversion isomérisante avec l'introduction du nickel. Cet effet n'est pas observé sur les catalyseurs SiW₁₁ ne contenant pas de Nb. Le promoteur favoriserait donc l'acidité de Brønsted, en particulier en présence de niobium.

2. Catalyseurs silicium – tungstène préparés à partir de l'acide silicotungstique

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'étude des catalyseurs préparés à partir de l'acide silicotungstique commercial H₄[SiW₁₂O₄₀] \cdot xH₂O (sans recristallisation éventuelle) est présentée. L'hétéropolyacide réunit, comme précédemment, en une seule entité le silicium, susceptible de générer des sites acides sur le support alumine et le tungstène dont la sulfuration conduit aux sites hydro-déshydrogénants. Cet acide permet de préparer des catalyseurs ne contenant pas de contre-cations alcalins. Sa très bonne solubilité dans l'eau autorise également la préparation de catalyseurs fortement chargés en tungstène. Cette famille de catalyseurs est comparée à des catalyseurs de référence préparés à partir des précurseurs conventionnels (métatungstate d'ammonium et silicate de tétraméthylammonium). La caractérisation des catalyseurs par spectroscopie Raman et Microsonde de Castaing (EPMA) est présentée. Finalement, les résultats catalytiques en hydrogénation du toluène en présence de soufre (sans et avec l'aniline) et en isomérisation du cyclohexane sont discutés.

2.1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs synthétisés à partir d'acide silicotungstique ont été préparés avec 3 teneurs en WO₃ – 8, 15 et 30%. La teneur de 8% en WO₃ correspond à la teneur visée pendant la préparation des catalyseurs à base d'HPA NbW de type Lindqvist et à base d'HPA Si(Nb)W de type Keggin afin de pouvoir comparer les trois systèmes. La teneur de 15% en WO₃ correspond à la teneur fixée pendant la préparation des catalyseurs refNb₃W₃ à base des

précurseurs conventionnels (le métatungstate d'ammonium et l'oxalatoniobate d'ammonium) et permettra de comparer des catalyseurs dans lesquels l'acidité est introduite via deux éléments différents (Si et Nb). Finalement, les catalyseurs industriels étant relativement chargés, des catalyseurs à teneur en WO_3 égale à 30% ont été préparés.

Des catalyseurs NiW de même teneur en WO_3 ont été synthétisés ainsi que des catalyseurs de référence préparés à partir de précurseurs standards – métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ (MTA) et silicate de tétraméthylammonium $[(CH_3)_4N]_4SiO_4$ (silicate TMA).

Les catalyseurs HPA ont été préparés sous forme non-promue et promue par du nickel avec les ratios $Ni/W = 0.3, 0.6$ et les catalyseurs de référence sous forme non-promue et promue avec le ratio $Ni/W = 0.3$. Le nickel a été introduit en post-imprégnation, après un séchage intermédiaire, via le nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$. Les catalyseurs de référence NiW ne contenant pas de silicium ont été préparés avec les teneurs en WO_3 équivalentes et le ratio $Ni/W = 0.3$.

2.2. Nomenclature

Les catalyseurs préparés à partir de l'acide silicotungstique $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ sont notés SiW12 et leurs catalyseurs de référence préparés à base de métatungstate d'ammonium et de silicate de tétraméthylammonium sont notés refSiW12. Les teneurs en WO_3 : 8, 15 et 30% sont signalées par les suffixes W8, W15 et W30. Pour les solides à base d'HPA contenant du nickel, le rapport de $Ni/W=0.3$ est noté par le symbole Ni et le rapport 0.6 par le symbole Ni0.6. Les catalyseurs à l'état séché sont notés par le symbole S et à l'état calciné par le symbole C. Un récapitulatif des catalyseurs préparés et de la nomenclature correspondante est présenté dans le Tableau 5.

Tableau 5. Nomenclature des catalyseurs.

Nom du catalyseur	Précurseurs	Etat	Teneur en WO ₃ [%]
SiW12_W8 (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	séché et calciné	8
refSiW12_W8 C	MTA, TMA silicate	calciné	8
SiW12_W8 Ni (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	8
refSiW12_W8 Ni C	MTA, TMA silicate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8
SiW12_W8 Ni0.6 (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	8
SiW12_W15 (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	séché et calciné	15
refSiW12_W15 C	MTA, TMA silicate	calciné	15
SiW12_W15 Ni (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	15
refSiW12_W15 Ni C	MTA, TMA silicate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15
SiW12_W15 Ni0.6 (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	15
SiW12_W30 (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	séché et calciné	30
refSiW12_W30 C	MTA, TMA silicate	calciné	30
SiW12_W30 Ni (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	30
refSiW12_W30 Ni C	MTA, TMA silicate, Ni(NO ₃) ₂	calciné	30
SiW12_W30 Ni0.6 (S, C)	H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀], Ni(NO ₃) ₂	séché et calciné	30
NiW_W8	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	8
NiW_W15	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	15
NiW_W30	MTA, Ni(NO ₃) ₂	calciné	30

2.3. Caractérisation à l'état oxyde

Les catalyseurs SiW12 ont été caractérisés par spectroscopie Raman et par Microsonde de Castaing.

2.3.1. Spectroscopie Raman

La Figure 13 présente les spectres Raman des catalyseurs SiW12 et de leurs références à l'état oxyde (pour toutes les teneurs), comparés avec le spectre du composé H₄[SiW₁₂O₄₀] massique (Fig. 13a). Le symbole (Ni) dans le nom du catalyseur signifie qu'un spectre est représentatif pour les catalyseurs non-promus et promus.

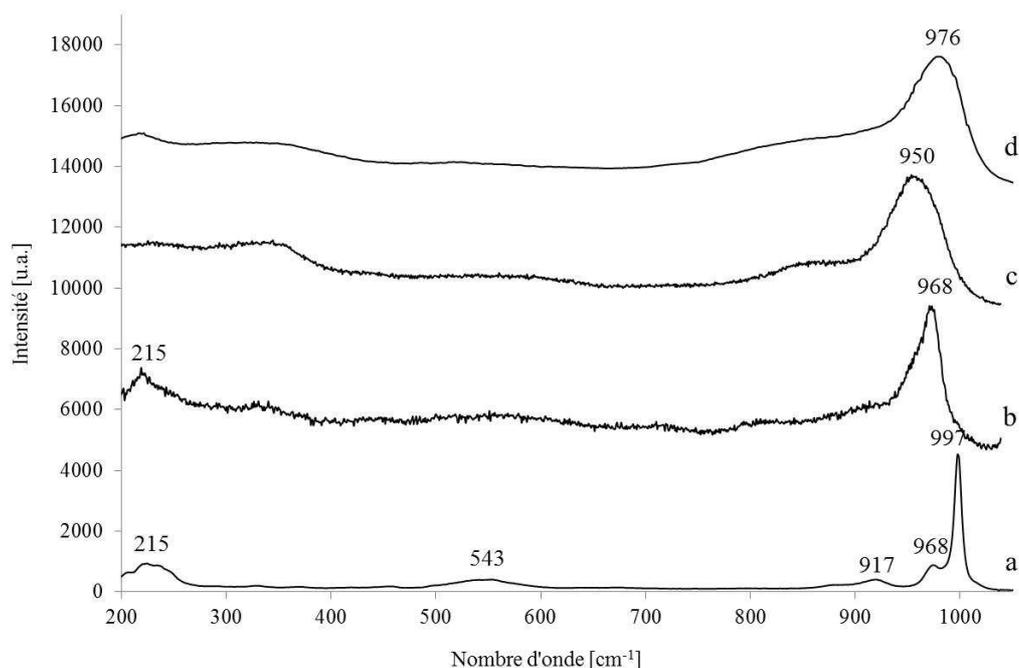


Figure 13. Spectres Raman des catalyseurs SiW12 et refSiW12 : (a) $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (b) SiW12 (Ni) S (c) SiW12 (Ni) C (d) refSiW12.

Comme pour les familles NbW et Si(Nb)W précédemment décrites, nous avons observé que le nickel n'influence pas l'allure du spectre. Il en est de même pour la teneur en WO_3 . Le spectre du composé massif présente des raies bien définies, notamment à 997 cm^{-1} et 968 cm^{-1} qui correspondent à des vibrations $W=O_d$ symétriques et asymétriques. Les spectres b-d sur la Figure 12 correspondent à des catalyseurs SiW12. Le spectre du catalyseur séché (Fig. 13b) présente une raie large à 968 cm^{-1} qui est déplacée par rapport au composé massif. Ce déplacement et cet élargissement de raie semblent indiquer une bonne dispersion avec disparition des interactions anion-anion telles que celles observées dans les solides massifs avec conservation de l'HPA. Les spectres des catalyseurs calcinés à base d'HPA et du catalyseur de référence présentent des raies encore plus larges correspondant à la phase polytungstate. Cette raie présente un maximum à 950 cm^{-1} pour le catalyseur préparé par la voie HPA et à 976 cm^{-1} pour le catalyseur de référence.

2.3.2. Microsonde de Castaing (EPMA)

Les catalyseurs les plus chargés (30% en WO_3) donc les plus susceptibles de présenter une hétérogénéité de dispersion ont été analysés par Microsonde de Castaing. La comparaison a été faite entre un catalyseur HPA et un catalyseur de référence afin de

déterminer l'influence du précurseur sur la dispersion des espèces. Nous avons donc étudié deux catalyseurs - SiW12_W30 Ni C et refSiW12_W30 Ni C. La Figure 14 présente la comparaison de la dispersion des éléments (W, Ni, Si) au sein d'un extrudé.

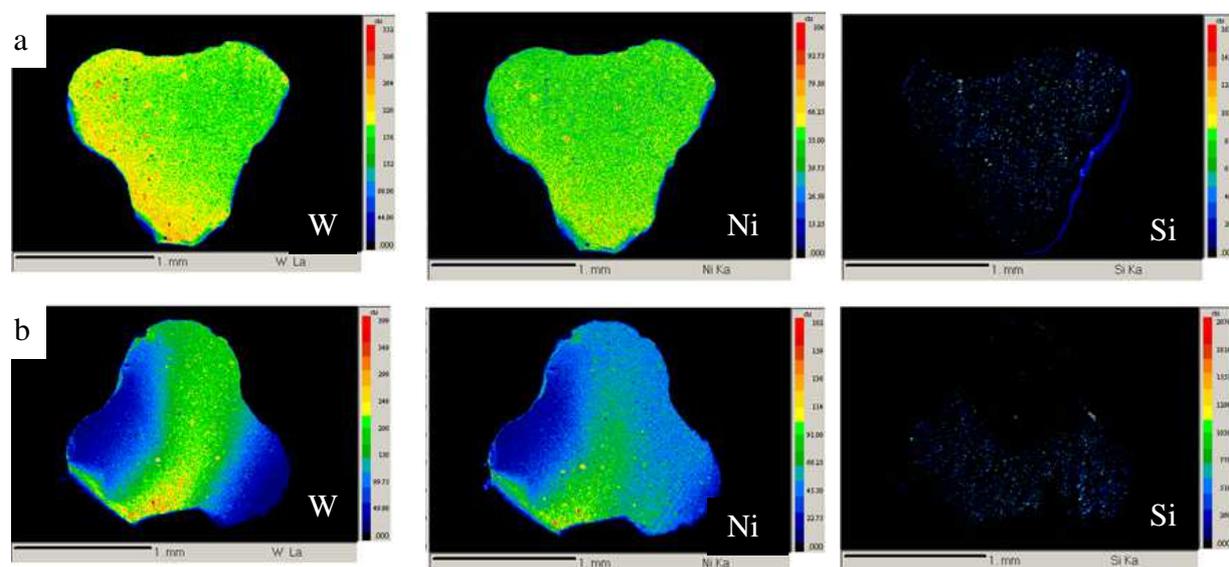


Figure 14. Images EPMA des catalyseurs : (a) SiW12_W30 Ni C (b) refSiW12_W30 Ni C.

La concentration des éléments est représentée par un code couleur - bleu représentant la plus faible concentration, vert et jaune pour une concentration intermédiaire, puis la couleur rouge pour la teneur la plus élevée. On observe une dispersion homogène du tungstène et du nickel pour le catalyseur à base d'HPA et une dispersion plus hétérogène pour le catalyseur de référence. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus pour le système NbW et avec les travaux de Soogund et al. [25] qui ont mis en évidence l'effet bénéfique de l'utilisation des précurseurs hétéropolyanioniques sur la pénétration des éléments au sein des extrudés lors de l'imprégnation. Il est difficile d'estimer la dispersion du silicium du fait de sa très faible teneur. Il est vraisemblable que des catalyseurs SiW12 (Ni) moins chargés aient le même type de comportement, à savoir une pénétration plus aisée avec l'utilisation de l'HPA.

2.3.3. Conclusions

Les catalyseurs SiW12 préparés par la voie HPA à partir de l'acide silicotungstique ont été caractérisés par spectroscopie Raman qui a montré la conservation et une bonne dispersion des espèces hétéropolyanioniques après imprégnation sur le support et séchage et la décomposition de l'HPA après calcination. Après calcination, une phase de type polytungstate est observée. L'analyse des catalyseurs les plus chargés par Microsonde de

Castaing a mis en évidence la dispersion homogène du tungstène et du nickel au sein des extrudés sur le catalyseur HPA et une dispersion plus hétérogène sur le catalyseur de référence. Cette étude confirme l'intérêt de l'utilisation de l'HPA en raison d'une répartition homogène des éléments.

2.4. Test catalytique

Les performances catalytiques sont évaluées en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane. Les catalyseurs sélectionnés ont aussi été testés en hydrogénation du toluène en présence d'aniline pour empoisonner les sites acides et évaluer uniquement la fonction hydrogénante. Les conditions des tests sont résumées dans l'Annexe 2.

2.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre

La Figure 15 permet de comparer les vitesses d'hydrogénation exprimées en molécules converties par atome de tungstène par heure des catalyseurs préparés à partir de l'acide silicotungstique aux trois teneurs en WO_3 – 8, 15 et 30%.

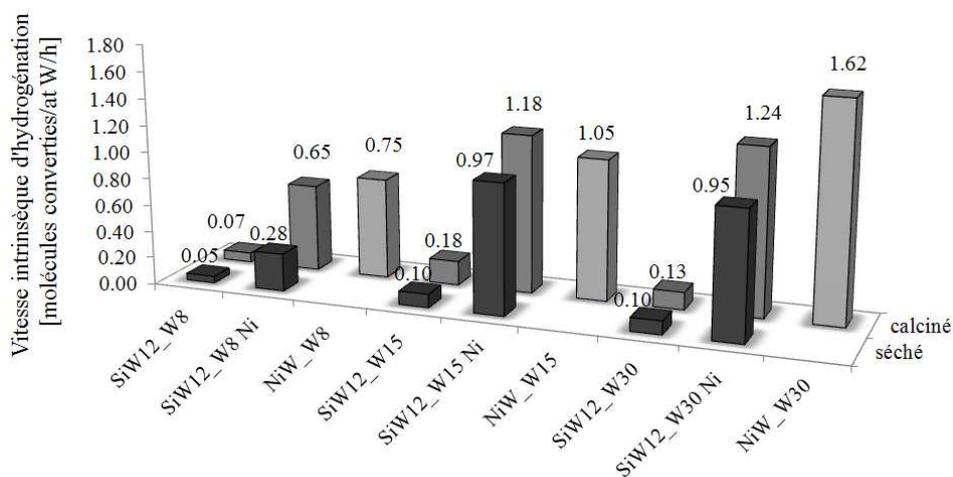


Figure 15. Vitesses intrinsèque hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs SiW12 avec 8, 15 et 30% en WO_3 .

En premier lieu, nous observons un net effet promoteur du nickel, quelle que soit la teneur en WO_3 . La vitesse intrinsèque d'hydrogénation des catalyseurs non-promus ne dépasse pas 0.2 molécules de toluène converties par atome du tungstène par heure, alors qu'elle atteint 0.65 lorsque le nickel est introduit avec un ratio Ni/W de 0.3 sur les catalyseurs chargés à 8% et

1.18 et 1.24 pour les catalyseurs chargés à 15 et 30%. Comme déjà évoqué, l'effet de promotion du nickel des catalyseurs à base de tungstène est basé sur la formation de la phase active NiWS par le biais de la décoration des feuillets des sulfures métalliques [26-29]. Quelle que soit la teneur en WO_3 , l'augmentation du rapport Ni/W de 0.3 (pour SiW12 Ni) à 0.6 (SiW12 Ni 0.6) n'améliore pas les performances catalytiques qui sont identiques pour les deux groupes. Il semble donc que le rapport Ni/W=0.3 assure une décoration optimale des feuillets WS_2 . Cette valeur est proche du rapport Ni/W optimal compris entre 0.25 et 0.36 proposé par Ben Tayeb et al. [21] pour des catalyseurs NiW/ASA.

La comparaison des catalyseurs séchés et calcinés montre de meilleures performances catalytiques des solides calcinés en particulier à faible teneur en WO_3 . Pour les catalyseurs promus et calcinés chargés à 8% en WO_3 nous notons une augmentation de la vitesse d'hydrogénation de 0.28 à 0.65 molécules converties après calcination, qui s'explique vraisemblablement par une sulfuration plus facile de la phase polytungstate formée après calcination par rapport à l'HPA conservé sur les solides séchés.

Une augmentation de la vitesse intrinsèque d'hydrogénation avec la teneur en WO_3 est observée pour les catalyseurs de référence NiW (Fig. 15). Cette augmentation peut être considérée linéaire puisque lors du passage de 8 à 15% puis à 30% en WO_3 l'activité augmente de 0.75 molécules converties par atome W à 1.05 puis 1.62 molécules converties. L'augmentation de l'activité avec la teneur en WO_3 a été aussi rapportée par Alsobaai et al. [30] qui ont testé en hydrocraquage des catalyseurs NiW/USY. Ils ont proposé une composition optimale de 23% en WO_3 et 5% en nickel soit Ni/W=0.22 permettant une promotion optimale des feuillets par le nickel.

L'effet de la teneur est également observé pour les catalyseurs SiW12 chargés à 8 et 15% en WO_3 . Les catalyseurs contenant 15% de WO_3 sont au moins deux fois plus actifs que leurs homologues moins chargés, alors qu'aucune augmentation de la conversion n'est observée lorsque la teneur atteint 30%. Nous supposons qu'à une teneur de 8 % en WO_3 , qui correspond à une densité surfacique d'environ 0.9 atome de tungstène par nm^2 , de fortes interactions métal-support rendent la sulfuration du tungstène difficile. A 15% en WO_3 donc pour 1.7 atomes de tungstène par nm^2 , les atomes de précurseurs seraient moins liés au support et seraient ainsi plus faciles à sulfurer. Finalement, à 30% en WO_3 donc pour 4.1 atomes de tungstène par nm^2 , des atomes de précurseur très proches les uns des autres, pouvant conduire

à une formation éventuelle d'agglomérats, induiraient une formation de plus grands feuillets qui ne permettraient pas d'augmenter la vitesse d'hydrogénation.

Certains auteurs, qui ont étudié la dispersion des systèmes WO_x/Al_2O_3 [31-33], ont proposé des teneurs en tungstène correspondant à la formation d'une monocouche à la surface. D'après Chan et al. [33], une monocouche de WO_3 serait formée pour une teneur de 30% en WO_3 sur un support aluminique de surface spécifique de $180\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette teneur correspond à une densité surfacique de 6.2 atomes de tungstène par nm^2 . Pour l'obtention d'une monocouche, une teneur de 28% en WO_3 sur un support aluminique de surface spécifique de $180\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a été rapportée par Kim et al. [34]. Cette teneur correspond à une densité surfacique de 5.7 atomes de tungstène par nm^2 . Cependant d'après Vuurman et al. [32], qui ont étudié le système NiW/Al_2O_3 , une monocouche serait formée à une teneur de 20% en WO_3 correspondant à 3.6 atomes de tungstène par nm^2 . Avec une surface spécifique de $265\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour notre support, la teneur de 30% en WO_3 correspond à une densité surfacique de 4.1 atomes de tungstène par nm^2 . La vitesse intrinsèque hydrogénante quasi-constante des catalyseurs chargés à 15 et 30% en WO_3 nous laisse penser que nous avons dépassé la valeur de monocouche en accord avec la densité surfacique relevée par Vuurman et al. [32].

Cette non-évolution de la vitesse intrinsèque est en accord avec l'étude de Cui et al. [35], qui ont étudié des catalyseurs NiW supportés sur un support industriel ($\gamma\text{-Al}_2O_3$ combinée avec une zéolithe Y et une silice colloïdale) pour lesquels, une monocouche de WO_3 serait formée jusqu'à une teneur de 23% en WO_3 . Les auteurs ont noté que l'activité en hydrocraquage augmentait jusqu'à cette teneur (densité surfacique de 3.6 atomes de tungstène par nm^2), en raison de l'affaiblissement des interactions oxyde-support. Au-delà de cette teneur, l'activité diminuait en conséquence de la formation de multicouches et d'une moins bonne dispersion. Par ailleurs, d'après Spojakina et al. [28], qui ont étudié des catalyseurs NiW/Al_2O_3 en HDS du thiophène, les catalyseurs chargés à 30% en WO_3 étaient légèrement moins actifs que ceux chargés à 20% probablement en raison d'une moins bonne dispersion de la phase $NiWS$ ou/et à une sulfuration de la phase polytungstate plus difficile. Il aurait alors été intéressant d'étudier les catalyseurs chargés à 15 et 30% en WO_3 à l'état sulfure afin de déterminer l'influence de la teneur sur la morphologie des échantillons et sur la sulfurabilité des solides. Nous n'en avons malheureusement pas eu le temps dans le cadre de cette étude.

Les catalyseurs sans silicium NiW et ceux préparés à partir des HPA $SiW_{12}Ni$ présentent des activités similaires pour les teneurs de 8 et 15% WO_3 , montrant ainsi que la présence de

silicium ne modifie pas l'activité hydrogénante des catalyseurs (Fig. 15). Un effet négatif est observé pour les catalyseurs chargés à 30%, avec une vitesse d'hydrogénation de 1.62 molécules de toluène converties par atome W par heure pour le catalyseur NiW et 1.24 pour le catalyseur SiW12 Ni C. Comme présenté dans le chapitre 1, le silicium pourrait interagir avec le support aluminique en formant des liaisons Si-(OH)-Al ou Si-O-Al(OH)-O-Si. Cette interaction pourrait modifier l'état de la surface du support, influencer la dispersion à toute teneur en WO₃ et conduire à une moins bonne sulfuration de tungstène et une vitesse d'hydrogénation inférieure à celle attendue.

L'influence du mode d'introduction du silicium a été étudiée en comparant les catalyseurs préparés par la voie HPA et les catalyseurs de référence préparés avec des solutions d'imprégnations conventionnelles de métatungstate d'ammonium et de silicate de tétraméthylammonium (Fig. 16).

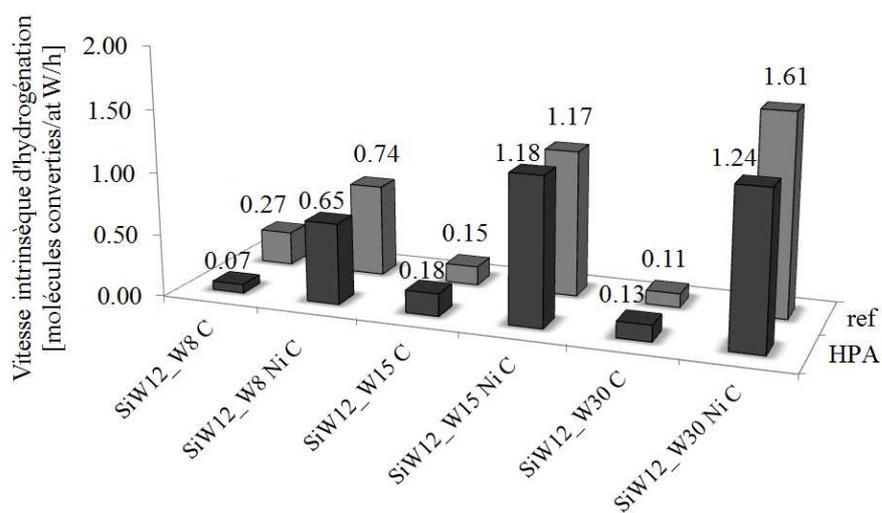


Figure 16. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs SiW12 et des catalyseurs de référence avec 8, 15 et 30% en WO₃ et les ratios Ni/W=0 et 0.3.

A l'état non-promu, les vitesses d'hydrogénation sont faibles quels que soient les précurseurs (entre 0.07 et 0.27 molécules converties par atome de tungstène par mole). A l'état promu, les conversions sont du même ordre de grandeur excepté pour la teneur 30% où pour le catalyseur de référence une vitesse de 1.61 molécules par atome W par heure est observée contre 1.24 pour le catalyseur HPA. Il apparaît ainsi que l'introduction de la phase active via un HPA permette d'obtenir des activités en hydrogénation similaires à celles des catalyseurs de

référence sauf pour les teneurs élevées telles que 30% en WO₃ pour laquelle, à l'état promu, l'activité du catalyseur de référence est la plus élevée.

2.4.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline

Le test d'hydrogénation du toluène en présence d'aniline a pour objectif d'évaluer uniquement la fonction hydrogénante des catalyseurs, l'aniline étant utilisée pour empoisonner les sites acides. Ce test a été effectué pour les catalyseurs SiW12 chargés à 15% en WO₃ et leurs références sans et avec silicium (NiW et refSiW12). Les résultats obtenus ont été confrontés aux résultats obtenus en hydrogénation du toluène sans aniline (Fig. 17).

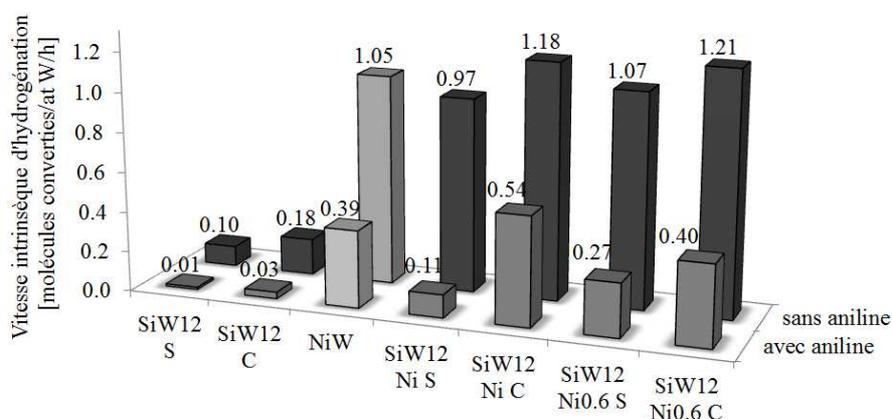


Figure 17. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène sans et avec aniline [molécules converties/at W/h] des catalyseurs SiW12 chargés à 15% en WO₃.

Comme pour les catalyseurs refNb3W3, l'activité en hydrogénation en présence d'aniline est toujours inférieure à celle observée sans aniline, que le catalyseur contienne à priori des sites acides (les catalyseurs contenant du silicium) ou non (NiW) (Fig. 16). Les sites hydrodéshydrogénants actifs sont vraisemblablement partiellement bloqués par l'ammoniac produit par la décomposition de l'aniline. Alors que les catalyseurs promus présentent des vitesses du même ordre de grandeur (entre 0.97 et 1.18 molécules de toluène converties par atome W par heure) dans le test d'hydrogénation sans aniline, une différence d'activité apparaît entre les catalyseurs séchés et calcinés lorsqu'ils sont évalués en présence d'aniline. En présence d'aniline, les catalyseurs calcinés NiW et SiW12 Ni C (Ni/W=0.3 et 0.6) présentent des conversions de 2.2 à 3 fois moins élevées que sans aniline alors que ce rapport est de 4 à 9 fois pour les catalyseurs séchés. Il semble donc qu'à l'état calciné, l'acidité introduite par le silicium ne contribue pas à l'amélioration des performances en hydrogénation. A l'état séché,

nous observons des différences marquées des vitesses d'hydrogénation. D'un côté, il est possible que le catalyseur à l'état séché soit plus acide et alors plus inhibé par l'aniline ou l'ammoniac que son homologue calciné. L'acidité plus élevée des catalyseurs séchés pourrait être introduite par des structures hétéropolyanioniques conservées après séchage. Notons cependant que le test en présence d'aniline permet d'évaluer uniquement le pouvoir hydrogénant sans lien avec l'isomérisation. Si on propose alors une hypothèse pour laquelle les sites acides, et la conversion isomérisante qui en résulte, n'influencent pas la vitesse hydrogénante, on attend la même diminution de la vitesse hydrogénante pour tous les catalyseurs. Nous observons cependant une diminution plus marquée pour les catalyseurs séchés que l'on suppose plus acides et plus isomérisants. Cela montre que l'hypothèse proposée n'est pas correcte et que la présence de sites acides et la conversion isomérisante peuvent contribuer à l'amélioration de la conversion hydrogénante. D'un autre côté, il est possible que les sites NiWS soient moins inhibés par l'aniline ou l'ammoniac que les sites WS₂ ce qui mènerait à une diminution moins forte de la vitesse d'hydrogénation en présence d'aniline sur des catalyseurs promus.

2.4.3. Isomérisation du cyclohexane

Afin de caractériser leur pouvoir isomérisant, les catalyseurs SiW12 ont été testés en isomérisation du cyclohexane lors du test sans injection d'aniline. La comparaison est faite à iso-volume de catalyseur pour des catalyseurs non-promus et promus par du nickel avec le ratio Ni/W=0.3.

La Figure 18 présente la comparaison des résultats des catalyseurs calcinés SiW12 préparés par la voie HPA et des catalyseurs de référence refSiW12 et NiW exprimées en % de conversion.

Nous observons tout d'abord une meilleure activité isomérisante des catalyseurs contenant du silicium (SiW12 et refSiW12) par rapport au catalyseur NiW, sauf pour la teneur de 30% en WO₃ pour laquelle les conversions sont similaires (Fig. 18). Ces résultats confirment sur ces catalyseurs, dont l'activité n'est pas perturbée par la présence de potassium, que la présence de silicium génère une acidité. Ainsi la présence de silicium et d'aluminium dans les premières couches du support aluminique conduit certainement à la formation de liaisons Si-O-Si et Si-O-Al à l'origine des sites acide de type Brønsted Si-(OH)-Al ou Si-O-Al(OH)-O-Si. La formation de ces liaisons a été décrite dans le chapitre 1.

La comparaison des catalyseurs préparés par la voie HPA avec des précurseurs conventionnels (Fig. 18) montre des conversions isomérisantes plus élevées des catalyseurs HPA à l'état non-promu. Une meilleure dispersion du silicium sur ces catalyseurs serait à l'origine de cette différence. En effet l'étude par Microsonde de Castaing a montré une meilleure dispersion des éléments composants l'HPA à l'intérieur du support. Chaque atome de silicium bien dispersé est donc susceptible de générer un site acide. Dans le cas des catalyseurs de référence, la diminution des conversions isomérisantes peut être reliée à une diminution du nombre de sites acides, en raison de la formation possible des particules de silice.

Sur les catalyseurs promus (Fig. 18), les valeurs de conversions entre le catalyseur HPA et sa référence sont proches (sauf pour la teneur de 30% en WO₃) la bonne dispersion introduite par l'HPA générant une forte acidité étant contrecarrée par la présence de nickel, qui interagit avec le support.

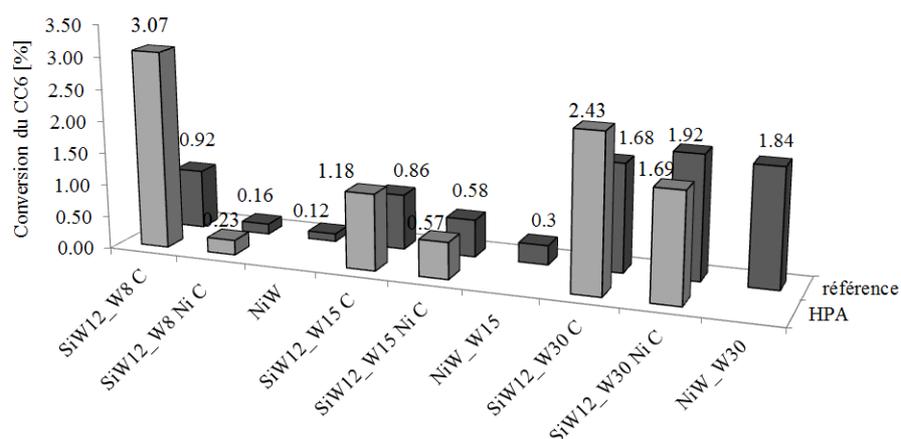


Figure 18. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs calcinés préparés par la voie HPA et avec des précurseurs conventionnels.

Pour ces catalyseurs, chargés à différentes teneurs, nous avons rapportés sur les Figures 19 et 20 la conversion isomérisante ramenée en % de conversion par mole de silicium. De cette manière on souhaite comparer l'activité par atome de silicium de chaque catalyseur, en ne tenant pas compte de l'activité amenée par la phase « NiW ». Le solide SiW12_W8 C non promu et le plus faiblement chargé permet de convertir le plus de cyclohexane – 3.68 molécules par mole de silicium. Dans ce cas, chaque atome de silicium pourrait être générateur d'un site acide. A 15 % en WO₃, cette valeur par atome silicium diminue

nettement ce qui pourrait s'expliquer par une moindre dispersion du silicium dans l'alumine. Cependant de façon très surprenante, cette conversion augmente à nouveau pour le solide chargé à 30% laissant penser que de nouveaux sites acides sont créés sur le support. Le comportement du solide de référence en fonction de la teneur en WO₃ suit celui du catalyseur HPA mais dans une moindre mesure.

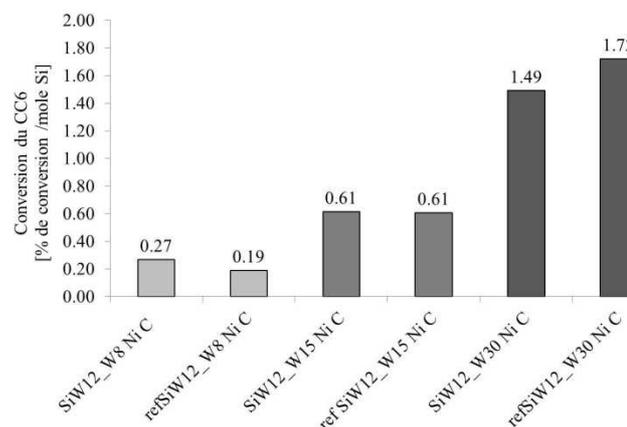
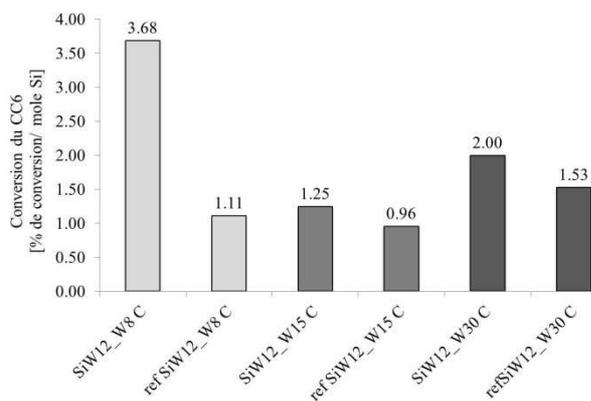


Figure 19. Conversion du cyclohexane [% de conversion/mole Si] des catalyseurs non-promus.

Figure 20. Conversion du cyclohexane [% de conversion/mole Si] des catalyseurs promus.

De façon opposée, les catalyseurs promus montrent, Figure 20, une évolution continue et progressive de la conversion, ramenée par atome de silicium, avec la teneur, suggérant un impact de la teneur en nickel.

Pour analyser plus finement les différences de comportement entre catalyseurs promus et non-promus, leurs conversions, cette fois ci en %, ont été regroupées dans la Figure 21.

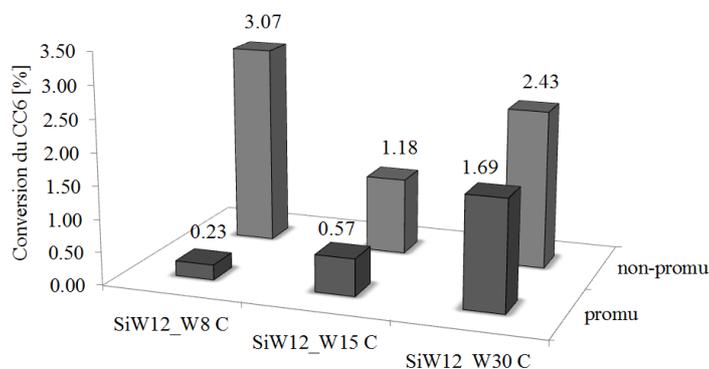


Figure 21. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs HPA.

A 8% en WO₃, les catalyseurs non promus présentent des conversions isomérisantes qui diminuent largement avec l'ajout de nickel, venant perturber les interactions du silicium avec le support. Aux teneurs plus élevées de 15 et 30%, les conversions isomérisantes des solides non promus sont plus faibles. Il est possible que des agrégats de silice soient formés au détriment de la formation des sites acides.

A la teneur de 8% en WO₃, l'ajout de nickel provoque une très importante diminution de la conversion (de 3.07 à 0.02%), ce qui laisse supposer que la formation d'une phase de type aluminat de nickel est favorisée par rapport à celle des sites acides issus du silicium et de l'aluminium. L'augmentation de la teneur en WO₃ et donc en Si et Ni entraîne une augmentation de la conversion isomérisante pour tous les catalyseurs promus, qui pourrait être également attribuée à la présence du nickel, en particulier sur les solides séchés. En effet l'augmentation de la quantité de silicium sur les solides non promus entraîne une diminution de l'activité isomérisante lorsque l'on passe de 8 à 15%. Contrairement aux catalyseurs non-promus, la conversion isomérisante des catalyseurs diminue après calcination. Le nickel pourrait agir, comme décrit précédemment, en favorisant l'acidité de type Brønsted par formation d'ions H⁺ disponibles pour la réaction [24]. A l'état calciné une formation éventuelle du spinelle NiAl₂O₄ limiterait cet effet.

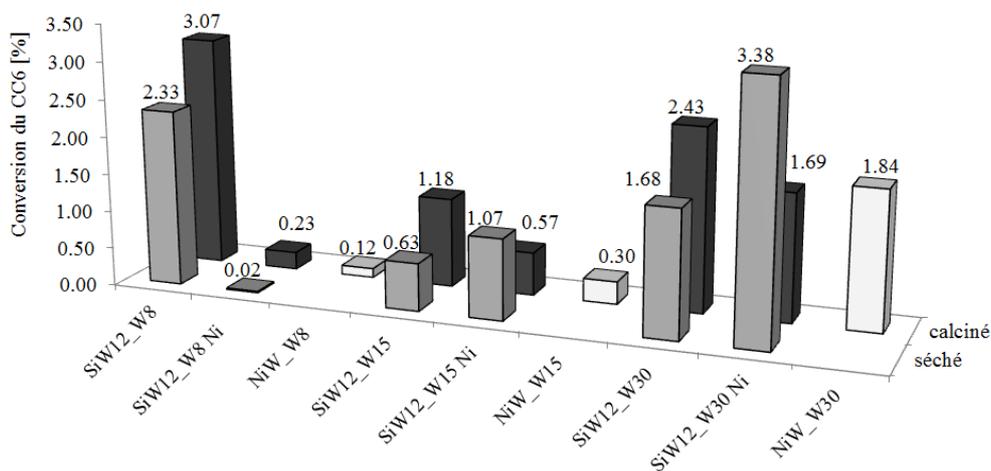


Figure 22. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs SiW12 et NiW.

Lorsque l'on compare sur la Figure 22 les catalyseurs séchés et calcinés, il apparaît que la calcination sur les solides non promus entraîne une amélioration des performances isomérisantes. La calcination pourrait favoriser la formation de sites Si-(OH)-Al ou Si-O-Al(OH)-O-Si responsables de l'acidité. Pour les solides promus, le comportement diffère

suivant la teneur en tungstène et donc suivant la teneur en nickel. Les catalyseurs chargés à 8% ont des activités très faibles même après calcination alors que l'activité diminue de moitié pour les solides chargés à 15 et 30% entre les catalyseurs séchés et calcinés. On peut supposer que la calcination favorise la formation d'une phase de type aluminat de nickel et modifie en conséquence l'acidité du support.

Finalement, la Figure 23 présente la corrélation entre vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène, exprimée en molécules du toluène converties par atome de tungstène par heure, et conversion du cyclohexane exprimée en % de conversion. Cette représentation des résultats indique quels catalyseurs contenant du silicium permettent d'obtenir des vitesses d'hydrogénation similaires à celles des catalyseurs NiW et donnent simultanément des conversions isomérisantes supérieures à celles des références NiW. Nous proposons alors une sélection suivantes des catalyseurs prometteurs: *SiW12_W15 Ni S*, *SiW12_W15 Ni C*, *SiW12_W30 Ni S*, *SiW12_W30 Ni C*) et leurs références *refSiW12_W15 Ni C* et *refSiW12_W30 Ni C*.

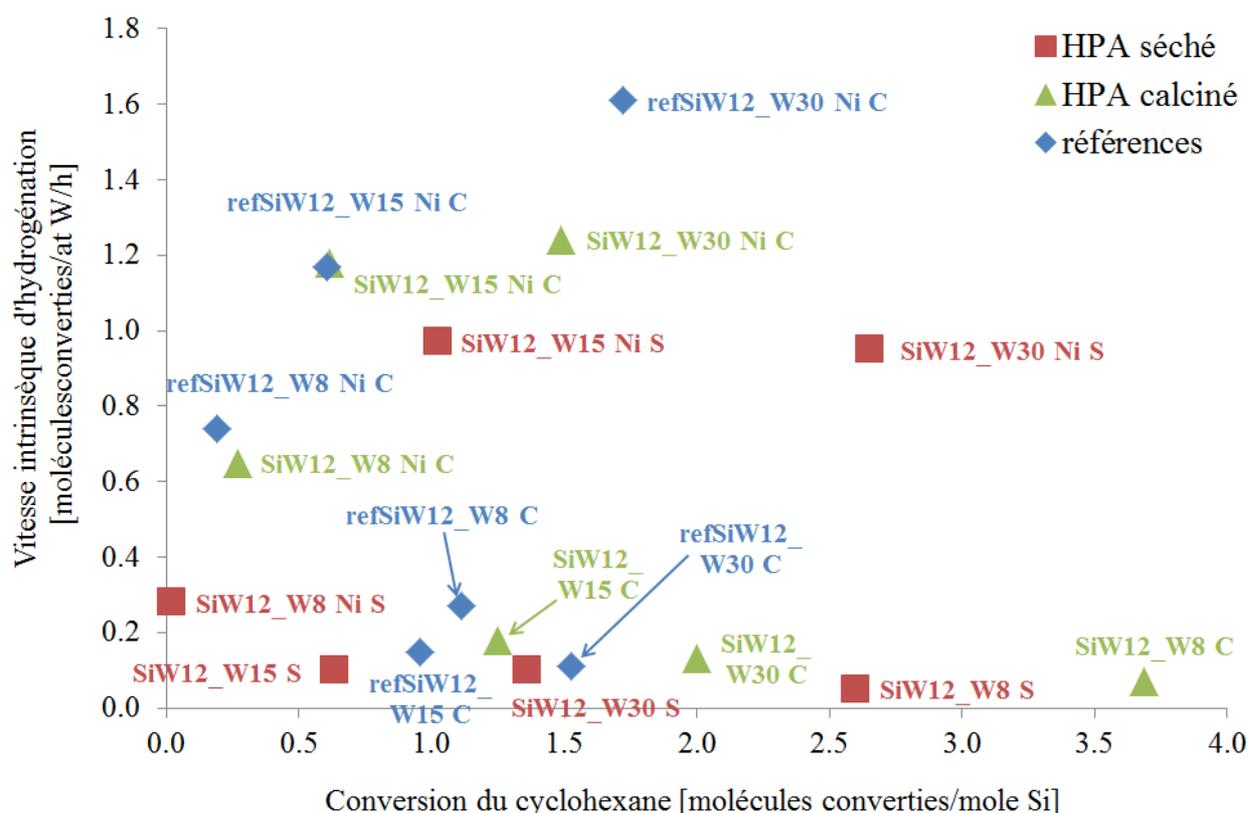


Figure 23. Conversion du toluène [molécules converties/at W/h] en fonction de la conversion du cyclohexane [%].

3. Conclusions du Chapitre 3

La première partie de ce chapitre décrit le système Si(Nb)W11 basé sur les hétéropolyanions de type Keggin et Keggin lacunaire - $K_8[SiW_{11}O_{40}]$, $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ et $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$, qui a été étudié simultanément avec le système NbW décrit dans le chapitre 2. La deuxième partie du chapitre 3 présente le système SiW12 préparé à partir de l'acide silicotungstique commercial.

Les composés $K_8[SiW_{11}O_{39}]$, $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$ et $K_5[SiNbW_{11}O_{40}]$ ont été préparés et caractérisés en particulier par spectroscopies Raman et IR, qui ont confirmé les synthèses.

Les catalyseurs chargés à 8% en WO_3 (comme pour le système NbW) ont été préparés à partir des sels les plus solubles dans l'eau - $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ et $K_5[Si(NbO_2)W_{11}O_{40}]$. Les spectres Raman des catalyseurs à l'état oxyde ont montré la préservation, au moins partielle, des polyanions sur les catalyseurs séchés et la décomposition en phase polytungstate après calcination.

Le rôle nocif des éléments alcalins a été confirmé par les résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs Si(Nb)W préparés à partir des sels de potassium. En revanche, les vitesses d'hydrogénation obtenues sont plus élevées que celles obtenues pour les catalyseurs à base d'isopolyanions NbW. Cette différence peut être due à une plus faible teneur en Nb qui n'inhiberait pas la formation de la phase active NiWS sur les catalyseurs Si(Nb)W comme montré pour le système NbW possédant une teneur en Nb élevée. Sur nos solides, l'impact du silicium n'a pas pu être mis en évidence en hydrogénation du toluène.

La conversion isomérisante des catalyseurs Si(Nb)W (excepté pour Si(NbO₂)W11) n'est que légèrement supérieure à celle obtenue pour le catalyseur NiW indiquant le rôle négatif des alcalins qui viendraient s'adsorber sur les sites acides. Le nickel introduit sur les catalyseurs Si(NbO₂)W11, comme pour le système NbW, permet d'améliorer la conversion, probablement en favorisant l'acidité de Brønsted lorsque le niobium est présent.

La deuxième partie du Chapitre 3 est consacrée à l'étude de catalyseurs SiW12 préparés à partir de l'acide silicotungstique commercial à 3 teneurs en WO_3 – 8, 15 et 30%, promus et non promus, séchés et calcinés.

La présence de silicium ne modifie pas l'activité hydrogénante des catalyseurs jusqu'à une teneur de 15% en WO_3 . A 30%, la vitesse intrinsèque des catalyseurs à base d'HPA est conservée mais est néanmoins légèrement inférieure à celle du catalyseur NiW. Sur les systèmes SiW, le rôle promoteur du nickel a été observé sur tous les catalyseurs indépendamment de la teneur et du précurseur utilisé, avec un rapport Ni/W optimal de 0.3 pour les solides à base d'HPA. L'introduction du silicium par le biais d'un HPA permet d'obtenir des vitesses d'hydrogénation du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs de référence sauf pour la teneur de 30% en WO_3 où la vitesse du catalyseur de référence est plus élevée.

En isomérisation, dans les solides non promus, les plus actifs sont les moins chargés pour lesquels le silicium peut se disperser correctement, par l'introduction via un HPA et une étape de calcination. En effet l'utilisation de l'HPA permet d'obtenir une dispersion homogène des éléments sur le support, même à teneur élevée, comme montré par Microsonde de Castaing. L'étape de calcination favorise l'interaction du silicium avec le support et donc la formation de sites acides. Dans les systèmes promus étudiés, les solides les plus actifs sont les catalyseurs les plus chargés à base d'HPA et à l'état séché. Le nickel pourrait contribuer à la formation de plus de sites actifs en favorisant la formation d'ions H^+ . A l'état calciné une formation éventuelle du spinelle $NiAl_2O_4$ limiterait cet effet.

L'ensemble de cette étude permet de proposer une sélection de catalyseurs contenant du silicium, qui maintiennent le pouvoir hydrogénant du système NiW/ Al_2O_3 tout en améliorant la conversion isomérisante. Nous proposons des catalyseurs promus préparés à partir d'HPA à l'état séché et calciné chargés à 15 et 30% en WO_3 (*SiW12_W15 Ni S*, *SiW12_W15 Ni C*, *SiW12_W30 Ni S*, *SiW12_W30 Ni C*) et leurs références à l'état promus chargés à 15 et 30% en WO_3 (*refSiW12_W15 Ni C* et *refSiW12_W30 Ni C*).

Références bibliographiques du Chapitre 3

1. Pope M.T., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. 1983: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo
2. Song I.K., Barteau M., *Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **212**(1–2): p. 229-236.
3. Kozhevnikov I.V., *Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **262**(1–2): p. 86-92.
4. Cadot E., *Caractérisation et réactivité de polyoxometallates contenant V, Mo, et W. Application à la deshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique*. . 1991, thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, Paris.
5. Tezé A., Canny J., Gurban L., Thouvenot R., Hervé G., *Synthesis, structural characterization, and oxidation-reduction behavior of the γ -isomer of the dodecatungstosilicate anion*. Inorganic Chemistry, 1996, **35**, 1001-1005.
6. Hervé G., Tezé A., *Study of α - and β -enneatungstosilicates and -germanates*. Inorganic Chemistry, 1977. **16**(8): p. 2115-2117.
7. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-216.
8. Thouvenot R., Fournier M., Franck R., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 3. Isomerism in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1984. **23**(5): p. 598-605.
9. Canny J., Tezé A., Thouvenot R., Hervé G., *Disubstituted tungstosilicates. I: Synthesis, stability, and structure of the lacunary precursor polyanion γ -SiW₁₀O₃₆⁸⁻ⁿ*. Inorganic chemistry 1986. **25**: p. 2114-2119.
10. Tezé A., Cadot E., Béreau V., Hervé G., *About the Keggin isomers: Crystal structure of [N(C₄H₉)₄]₄- γ -[SiW₁₂O₄₀], the γ -isomer of the keggin ion. Synthesis and ¹⁸³W NMR characterization of the mixed γ -[SiMo₂W₁₀O₄₀]ⁿ⁻ (n = 4 or 6)*. Inorganic Chemistry, 2001. **40**(9): p. 2000-2004.
11. Finke R.G., Droege M.W., *Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues. I: The preparation, characterization, and reactions of organic solvent soluble forms of Si₂W₁₈Nb₆O₇₇⁸⁻, SiW₉Nb₃O₄₀⁷⁻, and the SiW₉Nb₃O₄₀⁷⁻ supported organometallic complex (C₅Me₅)Rh•SiW₉Nb₃O₄₀⁵⁻*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**: p. 7274-7277.
12. Téze A., Hervé G., *Formation et isomérisation des undeca et dodeca tungstosilicates et germanates isomeres*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1977. **39**(6): p. 999-1002.
13. Kim G.-S., Judd D.A., Hill C.L., Schinazi R.F., *Synthesis, characterization, and biological activity of a new potent class of anti-HIV agents, the peroxoniobium-substituted heteropolytungstates*. Journal of Medicinal Chemistry, 1994. **37**(6): p. 816-820.

14. Ben Tayeb K., *Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Interet de l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques*. 2009, thèse de doctorat UST Lille: Lille.
15. Rocchiccioli-Deltcheff C., Amirouche M., Che M., Tatibouët J.-M., Fournier M., *Structure and catalytic properties of silica-supported polyoxomolybdates: II. Thermal behavior of unsupported and silica-supported 12-molybdosilicic acid catalysts from IR and catalytic reactivity studies*. Journal of Catalysis, 1990. **126**(2): p. 591-599.
16. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., J. Chem. Res. (S) 1977. **2**: p. 46.
17. Dabbabi M., *Synthèse et propriétés électrochimiques de polyanions niobo-tungstiques*. 1975, thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie: Paris.
18. Dabbabi M., Boyer M., Launay J.-P., Jeannin Y., *Propriétés électrochimiques de polyanions mixtes de composition $Nb_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n)-}$ ($n=0, 1, 2, 3$ et 4)*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977. **76**(2): p. 153-164.
19. Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E., *New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 33-45.
20. Keggin J.F., *The structure and formula of 12- Λ phosphotungstic acid*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1934. **144**(851): p. 75-100.
21. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F., *Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation*. Catalysis Today, 2010. **150**(3-4): p. 207-212.
22. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.-L., Bernard J.R., *Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **217**(1-2): p. 173-183.
23. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation*. Catalysis Today, 1998. **45**(1-4): p. 277-283.
24. Zuo D., Li D., Nie H., Shi Y., Lacroix M., Vrinat M., *Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **211**(1-2): p. 179-189.
25. Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E., *New Mo-V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **98**(1-2): p. 39-48.
26. Coulier L., Kishan G., van Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W., *Influence of support-interaction on the sulfidation behavior and hydrodesulfurization activity of Al₂O₃-supported W, CoW, and NiW model catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(23): p. 5897-5906.
27. Kim C.-H., Yoon W.-L., Leeb I.-C., Woo S.-I., *The effect of Ni loading and the sulfidation temperature on the structure and catalytic activity of NiW*

- hydrodesulfurization catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1996. **144**(1-2): p. 159-175.
28. Spojakina A., Palcheva R., Jiratova K., Tyuliev G., Petrov L., *Synergism between Ni and W in the NiW/γ-Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. Catalysis Letters, 2005. **104**(1): p. 45-52.
29. Hensen E.J.M., van der Meer Y., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W., *Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 16-32.
30. Alsobaai A.M., Zakaria R., Hameed B.H., *Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst: Effect of tungsten and nickel loading*. Chemical Engineering Journal, 2007. **132**(1-3): p. 77-83.
31. Pfaff C., Peèrez Zurita M.J., Scott C., Patinò P., Goldwasser M.R., Goldwasser J., Mulcahy F.M., Houalla M., Hercules D.M., *Absolute surface coverage of tungsten-alumina catalysts*. Catalysis Letters, 1997. **49**(1-2): p. 13-16.
32. Vuurman M.A., Wachs I.E., *In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(12): p. 5008-5016.
33. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L., Dispenziere Jr. N.C., *Laser Raman characterization of tungsten oxide supported on alumina: Influence of calcination temperatures*. Journal of Catalysis, 1985. **92**(1): p. 1-10.
34. Kim, D.S., Wachs I.E., Ostromecki M., *Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996. **106**(1-2): p. 93-102.
35. Cui G., Wang J., Fan H., Sun X., Jiang Y., Wang S., Liu D., Gui J., *Towards understanding the microstructures and hydrocracking performance of sulfided Ni–W catalysts: Effect of metal loading*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(12): p. 2320-2327.

Chapitre 4
Etude des
hétéropolyanions bore-
tungstène et des
catalyseurs BW

Chapitre 4 : Etude des hétéropolyanions bore-tungstène et des catalyseurs BW

1. Hétéropolycomposés de type Keggin	203
1.1. Description des synthèses	203
1.1.1. Sels de potassium, tétrabutylammonium et baryum	204
1.1.1.1. [BW₁₁O₃₉H]⁸⁻	204
1.1.1.2. [BW₁₂O₄₀]⁵⁻	204
1.1.1.2.1. α-K₅[BW₁₂O₄₀]·xH₂O	205
1.1.1.2.2. TBA₄H[BW₁₂O₄₀]·xH₂O	205
1.1.2. Les acides	205
1.1.2.1. α-H₅[BW₁₂O₄₀]·xH₂O	205
1.1.2.2. H₂₁[B₃W₃₉O₁₃₂]·xH₂O	205
1.2. Caractérisations des composés massiques	206
1.2.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge	206
1.2.1.1. [BW₁₁O₃₉H]⁸⁻ - sels de potassium et de baryum	206
1.2.1.2. [BW₁₂O₄₀]⁵⁻	
1.2.1.2.1. Sels de potassium, tétrabutylammonium et baryum	209
1.2.1.2.2. α-H₅[BW₁₂O₄₀]·xH₂O	212
1.2.1.3. H₂₁[B₃W₃₉O₁₃₂]·xH₂O	215
1.2.2. Analyse élémentaire	218
1.2.3. Analyse thermogravimétrique	219
1.2.4. Etude de la solubilité	222
2. Hétéropolycomposés de type Keggin – introduction du nickel	223
2.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge	224
2.2. Analyse élémentaire	230
3. Conclusions	231
4. Catalyseurs à base d'hétéropolyanions BW	231
4.1. Préparation des catalyseurs	231
4.2. Nomenclature	233
4.3. Caractérisation à l'état oxyde	233
4.3.1. Spectroscopie Raman	233
4.3.2. Microsonde de Castaing (EPMA)	235
4.3.3. ¹¹B RMN	236
4.3.4. TPD de l'ammoniac	237
4.4. Test catalytiques	239
4.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre	240
4.4.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline	242
4.4.3. Isomérisation du cyclohexane	244
5. Conclusions du Chapitre 4	248
Références bibliographiques du Chapitre 4	250

Dans ce chapitre, sont tout d'abord rapportées la préparation et la caractérisation des hétéropolyanions bore-tungstène. Des catalyseurs issus de ces solides sont ensuite préparés et caractérisés. Leurs performances catalytiques en hydrogénation du toluène en présence de soufre (sans et avec l'aniline) et en isomérisation du cyclohexane sont évaluées et comparées à celles de catalyseurs de référence, et reliées aux caractérisations.

1. Hétéropolycomposés de type Keggin

Plusieurs hétéropolyanions à base de tungstène et de bore ont été synthétisés et caractérisés. Ces composés appartiennent à la famille Keggin représentée par la formule générale $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ et la famille de Keggin lacunaire $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$. Les HPA de type Keggin ont été précédemment décrits dans le chapitre 1.

D'après Pope [1], les tungstoborates sont les seuls hétéropolyanions contenant du bore. Il n'existe pas d'espèces connues des molybdoborates. Comme l'indique la Figure 1, la formation de l'ion $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ a lieu lorsque la solution contenant les réactifs - $B(OH)_3$ et les ions tungstates WO_4^{2-} , est légèrement acidifiée (pH 6). L'acidification de la solution contenant les anions $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ conduit à la formation de l'anion $[BW_{13}O_{46}H_3]^{8-}$ qui se transforme finalement en $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ [2, 3]. La condensation de l'anion $[BW_{13}O_{46}H_3]^{8-}$ à des valeurs de pH très basses, peut également conduire à la formation de l'ion $[B_3W_{39}O_{132}]^{21-}$ [2-5]. Récemment, deux nouveaux anions dérivés de $[BW_{13}O_{46}H_3]^{8-}$ ont été isolés - $[H_3BW_{14}O_{48}]^{6-}$ et $[H_6B_2W_{26}O_{90}]^{12-}$ et leurs structures déterminées [3, 4]. L'espèce BW_{11} a été isolée sous forme de sel de potassium $K_8[BW_{11}O_{39}H]$. Il existe certaines espèces mixtes dérivées de la structure lacunaire $[BW_{11}O_{39}]^{8-}$ telles que $[BVW_{11}O_{40}]^{6-}$ et $[BMoW_{11}O_{40}]^{5-}$ [1].

1.1. Description des synthèses

Dans un premier temps les synthèses des sels alcalins ont été effectuées afin de bien maîtriser les processus de synthèse des tungstoborates. Cependant, compte tenu de l'influence nocive des éléments alcalins sur les performances catalytiques comme décrit précédemment dans les chapitres 2 et 3, nous nous sommes focalisés sur les hétéropolyacides bore-tungstène. Nous avons cherché à synthétiser en particulier les acides $H_5[BW_{12}O_{40}]$ et $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$.

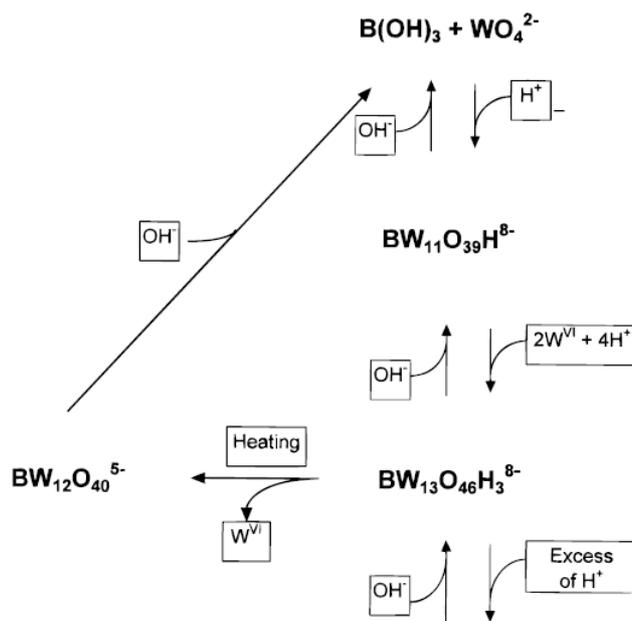


Figure 1. Routes de formation des tungstoborates reproduit d'après [2].

1.1.1. Sels de potassium, tetrabutylammonium et baryum

1.1.1.1. $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$

Le composé a été synthétisé selon le protocole décrit par Tezé et al. [2]. La solution aqueuse de tungstate de sodium ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) et d'acide borique (H_3BO_3) a été acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 6. Après chauffage, la solution a été refroidie à température ambiante et placée 24 heures à $0^\circ C$ afin de faire précipiter le paratungstate de sodium ($Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O$) éventuellement formé. Ce solide indésirable a été éliminé par filtration et le filtrat additionné de chlorure de potassium solide (KCl). Le précipité a été séparé et redissout dans de l'eau tiède. La partie insoluble a été éliminée et le filtrat de nouveau additionné de KCl solide afin de précipiter le sel de potassium de $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$. Le rendement est d'environ 20% (W).

Des essais de synthèse du sel de baryum $Ba_4[BW_{11}O_{39}H]$ ont été tentés en remplaçant le chlorure de potassium par le chlorure de baryum mais les caractérisations n'ont pas permis de les valider.

1.1.1.2. $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$

Les sels de potassium et de tetrabutylammonium de l'anion $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ ont été synthétisés selon les modes opératoires proposés par Rocchiccioli-Deltcheff et al. [6].

1.1.1.2.1. $\alpha\text{-K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

La solution aqueuse de tungstate de sodium et d'acide borique a été acidifiée par une solution HCl 6 mol·L⁻¹ jusqu'à pH 6 et chauffée pendant plusieurs heures. Après refroidissement (0°C) et élimination du précipité de paratungstate de sodium, le filtrat est acidifié à pH 2 par une solution HCl 6 mol·L⁻¹. La solution est chauffée et le sel de potassium de l'anion $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ précipite par ajout du chlorure de potassium solide (KCl). Le précipité est séparé par filtration, séché et lavé à l'éther diéthylique. Le rendement (en W) est d'environ 16%.

Des essais pour obtenir le sel de baryum $\text{Ba}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ ont été effectués en remplaçant le chlorure de potassium par le chlorure de baryum. Les caractérisations n'ont pas permis de valider la formation de ce composé.

1.1.1.2.2. $\text{TBA}_4\text{H}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (TBA = (n-C₄H₉)₄N)

Le sel de tetrabutylammonium précipite par addition d'une solution saturée de bromure de tetrabutylammonium (TBABr) à la solution aqueuse de $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$. Le précipité a été séparé, lavé à l'eau chaude afin d'éliminer le potassium en excès, puis séparé par filtration et lavé à l'éther diéthylique.

1.1.2. Les acides

1.1.2.1. $\alpha\text{-H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

L'acide $\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ est très peu décrit dans la littérature. Plusieurs synthèses ont été effectuées en employant le mode opératoire proposé par Souchay [7]. L'acide est extrait de la solution acidifiée et saturée du sel $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ par le éther diéthylique ou l'alcool isoamylique (C₅H₁₁OH). La phase organique est récupérée et concentrée jusqu'à formation de l'acide $\alpha\text{-H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ solide. L'utilisation de l'alcool isoamylique est préférable car il permet d'obtenir des rendements plus importants (environ 25% en W).

1.1.2.2. $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

L'acide $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}]$ a été synthétisé selon le protocole publié par Tezé et al. [2]. La solution aqueuse de tungstate de sodium et d'acide borique a été acidifiée jusqu'à

pH 6 par une solution HCl 6 mol·L⁻¹. La solution a été portée en ébullition, refroidie à température ambiante et ensuite placée à 0°C afin de faire précipiter le paratungstate de sodium qui a été ensuite éliminé par filtration. Le filtrat a été acidifié par l'acide sulfurique concentré (98%). A cette étape, deux procédures ont été employées :

❖ Acidification à froid de la solution par de l'acide perchlorique concentré (HClO₄ 70%) jusqu'à précipitation de l'acide (rendement d'environ 20% en W),

❖ Acidification de la solution par un mélange d'acide sulfurique concentré (98%) et de éther diéthylique et extraction de l'acide à l'éther diéthylique. La phase lourde est séparée et additionnée d'eau, puis la phase organique est évaporée. Le rendement (en W) était d'environ 10%.

1.2. Caractérisations des composés massiques

Les composés massiques ont été caractérisés par spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge, analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire. Leur solubilité a également été évaluée car elle conditionne la teneur en WO₃ susceptible d'être déposée par imprégnation à sec sur le support aluminique.

1.2.1. Spectroscopies de vibration Raman et Infra-Rouge

Les spectres Raman sont enregistrés entre 200 et 1100 cm⁻¹ et **les spectres Infra-Rouge** entre 400 et 1100 cm⁻¹, domaines permettant d'identifier les vibrations caractéristiques métal – oxygène.

1.2.1.1. [BW₁₁O₃₉H]⁸⁻ - sels de potassium et de baryum

La Figure 2 présente les spectres Raman des sels de potassium et de baryum de l'anion [BW₁₁O₃₉H]⁸⁻ et la Figure 3 les spectres IR de ces composés. Le Tableau 1 rassemble les vibrations des spectres Raman et IR et leurs attributions [8].

Peu de références concernant le sel K₈[BW₁₁O₃₉H] sont disponibles dans la littérature [2, 8] et nous ne disposons pas de références du composé Ba₄[BW₁₁O₃₉H]. Les spectres obtenus sont alors comparés avec les spectres du sel de potassium. Les vibrations à hautes fréquences dans les spectres Raman et Infra-Rouge (850-1000 cm⁻¹) sont attribuées aux vibrations terminales métal-oxygène [9]. La présence de ces vibrations caractéristiques a été mise en évidence - à

971 (une raie dominante) et 943 cm^{-1} sur le spectre Raman et à 991 et 955 cm^{-1} sur le spectre IR.

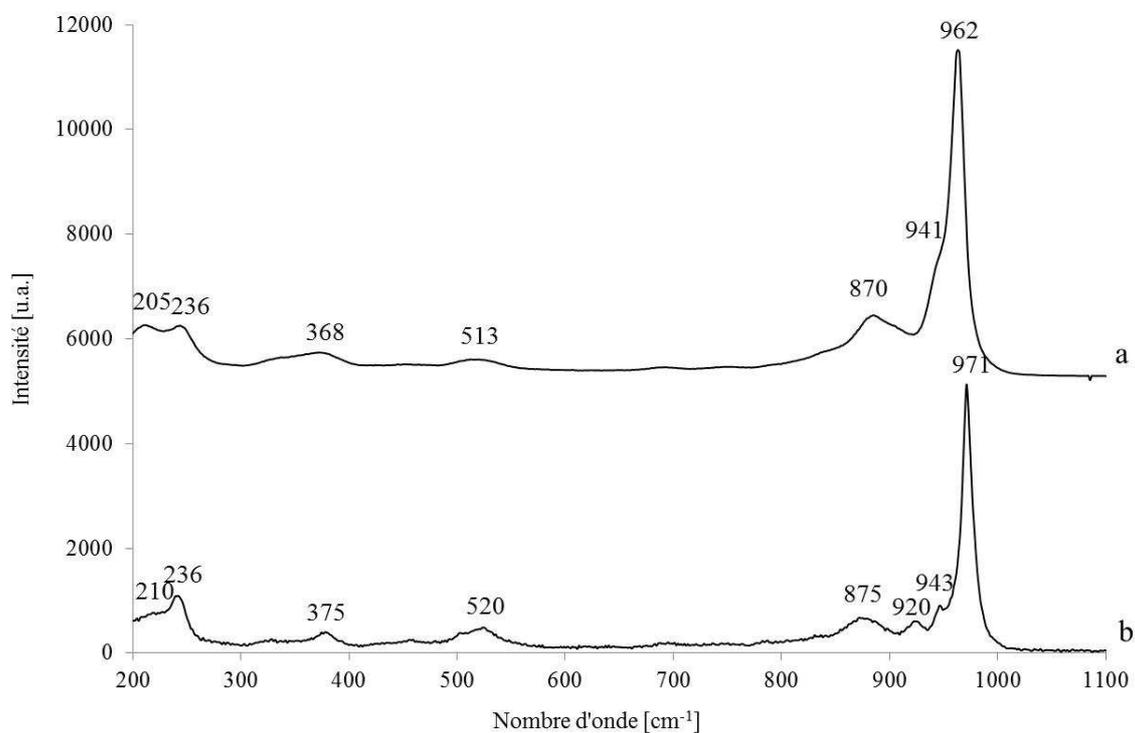


Figure 2. Spectres Raman des sels de $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]^{8-}$: (a) $\text{Ba}_4[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ (b) $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$.

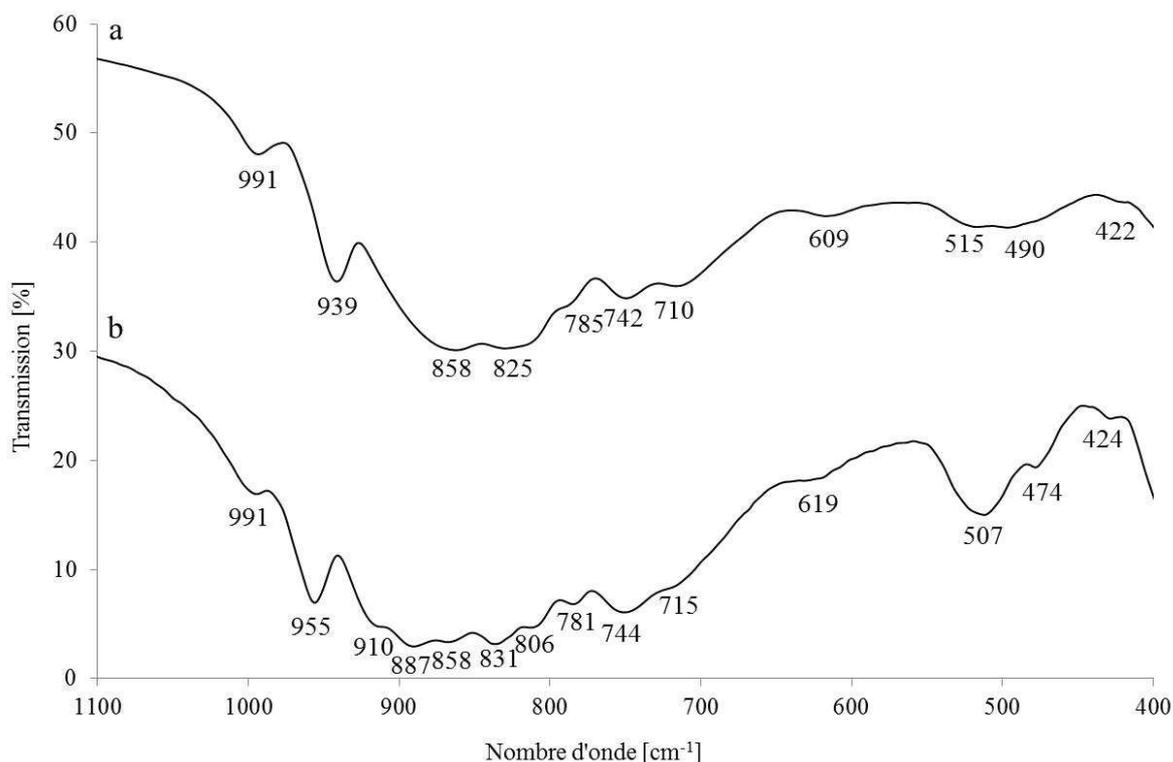


Figure 3. Spectres IR des sels de [BW₁₁O₃₉H]⁸⁻ : (a) Ba₄[BW₁₁O₃₉H] (b) K₈[BW₁₁O₃₉H].

Tableau 1. Bandes de vibrations (en cm⁻¹) des spectres Raman et IR de K₈[BW₁₁O₃₉H] et Ba₄[BW₁₁O₃₉H].

K ₈ [BW ₁₁ O ₃₉ H]		Ba ₄ [BW ₁₁ O ₃₉ H]		attributions
Raman	IR	Raman	IR	
971	991	962	991	v _s W-O (d)
943	955	941	939	v _{as} W-O (d)
920	910			Attribution délicate
875	887	870		
	858		858	v _{as} W-Ob-W
	831		825	
	806			v _{as} W-Oc-W
	781		785	
	744		742	v W-O (c)
	715		710	
	619		609	
520	507	513	515	Attribution délicate
	474		490	
	424		422	
375		368		Bandes de vibration du « squelette »
236		236		
210		205		

L'allure des spectres de sel de potassium et de baryum est similaire (Fig. 2-3). Les fréquences rapportées pour le sel de baryum sont plus basses que celles du sel de potassium. Notamment les vibrateurs W=O_d sont rapportés à 971 cm⁻¹ pour le sel K₈[BW₁₁O₃₉H] et à 962 cm⁻¹ pour

le sel $Ba_4[BW_{11}O_{39}H]$ sur les spectres Raman (Fig. 2). Sur les spectres IR nous observons le même nombre d'onde pour la vibration symétrique $W=O_d$ pour les deux sels (991 cm^{-1}) et un déplacement vers de plus bas nombres d'onde de la bande correspondant à la vibration asymétrique $W=O_d$ est observé pour le sel de Ba. Ce déplacement est en accord avec les études publiées précédemment [6, 10] sur l'effet de contre-cation sur les vibreurs. Nous attendons que les fréquences enregistrées pour le sel de baryum soient plus basses par rapport à celles du sel de potassium ce qui est effectivement observé. La formation du sel de baryum pourrait alors être réussie.

En conclusion, la comparaison des données expérimentales avec les valeurs de référence permet de confirmer la formation des sels de potassium et d'envisager la formation du sel de baryum de l'anion $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$.

1.2.1.2. $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$

1.2.1.2.1. Sels de potassium, tetrabutylammonium et baryum

La Figure 5 présente la comparaison des spectres Raman des sels de potassium, de tetrabutylammonium et de baryum de l'anion $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ et la Figure 6 les spectres Infra-Rouge de ces composés. Le Tableau 2 reprend les valeurs expérimentales et celles issues de littérature [6].

D'après Rocchiccioli-Deltcheff et al. [6], dans les hétéropolyanions $\alpha-[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ les vibrations symétriques et asymétriques des liaisons métal-oxygène sont observées dans trois régions spectrales :

- ❖ $M-O_d$: $1000-960\text{ cm}^{-1}$,
- ❖ $M-O_b-M$: $890-850\text{ cm}^{-1}$ (les liaisons de pont entre les octaèdres avec un sommet commun),
- ❖ $M-O_c-M$: $800-760\text{ cm}^{-1}$ (les liaisons de pont entre les octaèdres ayant une arête en commun).

Les atomes d'oxygène sont indiqués sur la Figure 4.

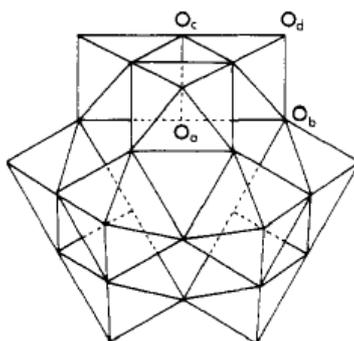


Figure 4. Structure du α - $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ reproduit d'après [6].

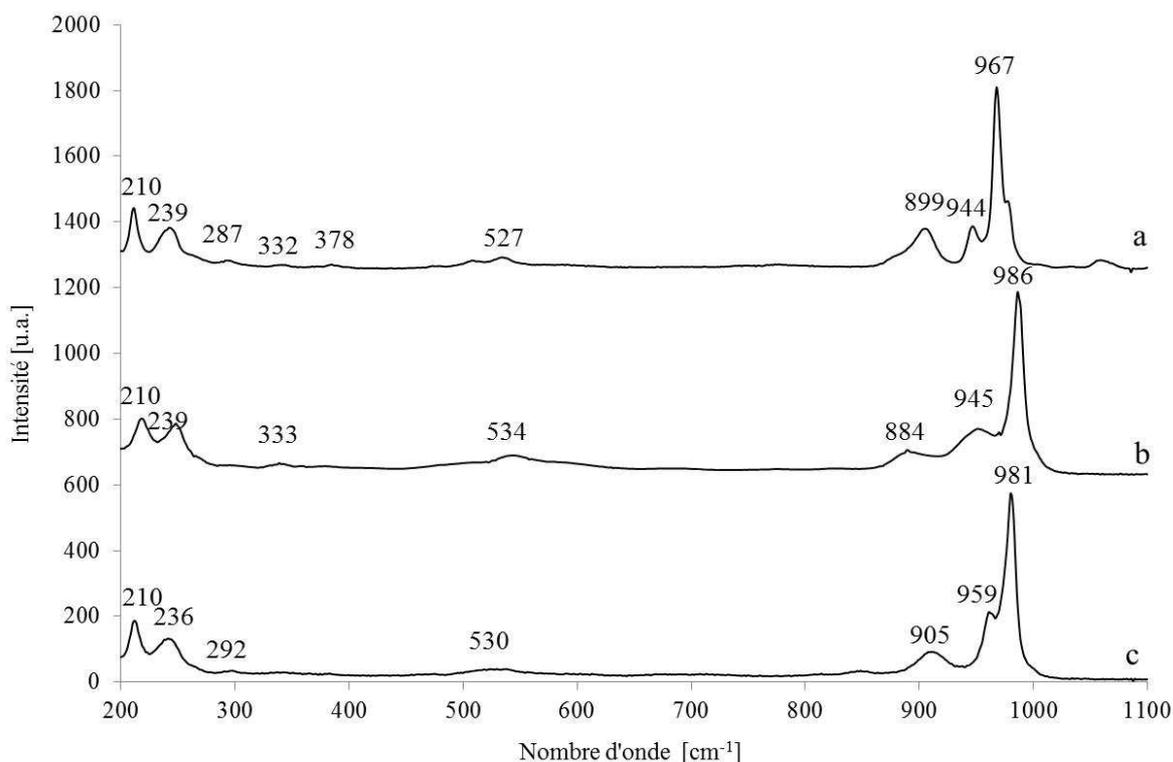


Figure 5. Spectres Raman des sels $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$: (a) $TBA_4H[BW_{12}O_{40}]$ (b) $Ba_5[BW_{12}O_{40}]_2$ (c) $K_5[BW_{12}O_{40}]$.

Tous les composés présentent une raie caractéristique de la vibration symétrique $W=O_d$. C'est la raie la plus intense. Pour le sel de tétrabutylammonium, cette raie est située à 967 cm^{-1} ce qui est en accord avec la littérature [6]. Une raie moins intense attribuée à la vibration $W=O_d$ asymétrique est observée à 944 cm^{-1} . Comme proposé par Rocchiccioli-Deltcheff [6], les fréquences $M=O_d$ des sels de tétrabutylammonium sont plus basses comparées à celles des sels des autres contre-ions. Comme mentionné précédemment, l'introduction d'un gros contre-ion induit une diminution des interactions anion-anion et donc des fréquences [10]. On

peut s'attendre ainsi à des fréquences plus élevées pour le sel de baryum et encore plus pour le sel de potassium. Comme attendu, la raie $W=O_d$ symétrique du sel $\alpha-K_5[BW_{12}O_{40}]$ est observée à plus hautes fréquences, à 981 cm^{-1} ce qui est en accord avec la référence [6]. En revanche, la raie $W=O_d$ symétrique du sel de baryum est observée à 986 cm^{-1} alors qu'elle devrait être située entre les fréquences des sels de TBA et K. Il est possible que ce composé possède également des protons H^+ qui induisent ce léger déplacement.

Si l'on compare les résultats obtenus pour les sels de tétrabutylammonium et de potassium avec les données de référence, nous retrouvons des valeurs similaires (Tableau 2). En revanche, les valeurs obtenues pour le sel de baryum, surtout les fréquences des vibrations $W=O_d$, sont situées à de plus hauts nombres d'onde qu'attendu. Avant de valider alors ces synthèses, nous nous intéressons aux résultats IR.

La Figure 6 permet de comparer les spectres IR. Comme pour les spectres Raman, nous retrouvons ici aussi des bandes caractéristiques des vibrations $W=O_d$. Pour le sel de TBA, la bande de la vibration symétrique est située à 991 cm^{-1} et les bandes des vibrations asymétriques à 957 cm^{-1} (une bande fine à 947 cm^{-1} pourrait être attribuée à une vibration C-N du contre-cation) ce qui est en accord avec la référence [6]. De nouveau, pour les deux autres sels, nous attendons les bandes $W=O_d$ à de plus hauts nombres d'onde ce que l'on observe en effet. La bande $W=O_d$ symétrique est située à 995 cm^{-1} pour le sel de baryum et 997 cm^{-1} pour le sel de potassium. Les bandes observées pour les sels de TBA et K sont en accord avec les valeurs de référence [6] (Tableau 2). Nous avons identifié également les bandes caractéristiques sur le spectre IR du sel de baryum, sauf une bande à 710 cm^{-1} qui pourrait correspondre au paratungstate de sodium (Figure 12 en Annexe 1) ou à un trioxyde de tungstène [11, 12].

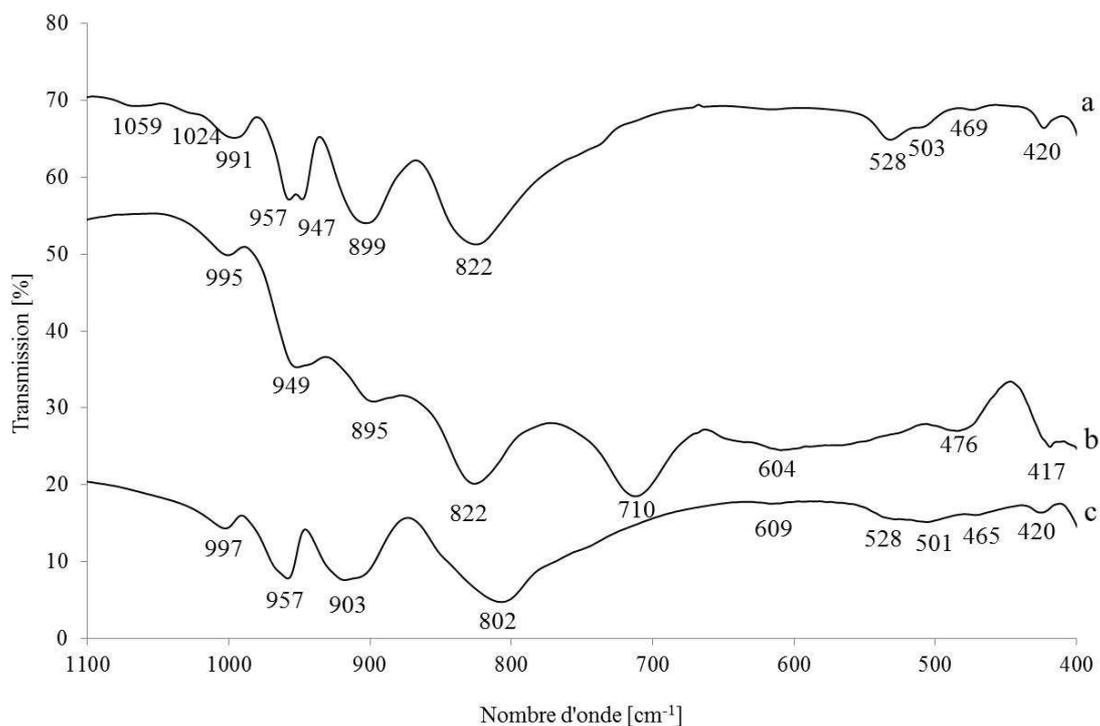


Figure 6. Spectres IR des sels $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$: (a) $TBA_4H[BW_{12}O_{40}]$ (b) $Ba_5[BW_{12}O_{40}]_2$ (c) $K_5[BW_{12}O_{40}]$.

Tableau 2. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman et IR de $K_5[BW_{12}O_{40}]$, $Ba_5[BW_{12}O_{40}]_2$ et $TBA_4H[BW_{12}O_{40}]$.

$K_5[BW_{12}O_{40}]$		$Ba_5[BW_{12}O_{40}]_2$		$TBA_4H[BW_{12}O_{40}]$		attributions				
Raman		IR		Raman	IR	Raman		IR		
exp.	lit. [6]	exp.	lit. [6]			exp.	lit. [6]	exp.	lit. [6]	
								1059		
								1024		
981	981.5	997	1003	986	995	967	971	991	990	V_s W-O (d)
959	961.5	957	960	945	949	944	951	957	950	V_{as} W-O (d)
							942	947*		
905	912	903	910	884	895	899	908	899		
	844				822			822	817	V_{as} W-Ob-W
	772	802	807			775		750		V_{as} W-Oc-W
					710		733			
	610	609	610		604				610	
			585							
530	536	528		534		527	538	528	530	Attribution délicate
		501	505					503	508	
	474	465	470		476		477	469	475	
	401	420	425		417			420	421	
						378	383			Bandes de vibration du « squelette »
	343					332	341			
292	296					287	293			
236				239		239	243			
210				210		210	210			

En conclusion, la comparaison des spectres expérimentaux des sels de TBA et K avec ceux de la littérature permet de confirmer l'obtention des sels voulus. Sur le spectre IR du sel de baryum, nous avons retrouvé des bandes caractéristiques, mais le spectre Raman montre une raie de la vibration symétrique W-O_(d) légèrement déplacée. Cet effet pourrait être dû à une présence éventuelle des ions H⁺. La formation du sel de baryum ne peut pas être donc nettement confirmée.

1.2.1.2.2. H₅[BW₁₂O₄₀] \cdot xH₂O

La Figure 7 présente la comparaison des spectres Raman du sel de potassium K₅[BW₁₂O₄₀] et de l'acide H₅[BW₁₂O₄₀] et la Figure 8 celle des spectres Infra-Rouge de ces composés.

Les spectres de l'acide H₅[BW₁₂O₄₀] obtenu par extraction à l'éther diéthylique et à l'alcool isoamylique ont été comparés avec les spectres du sel de potassium. L'acide borotungstique est très peu décrit dans la littérature [7, 13].

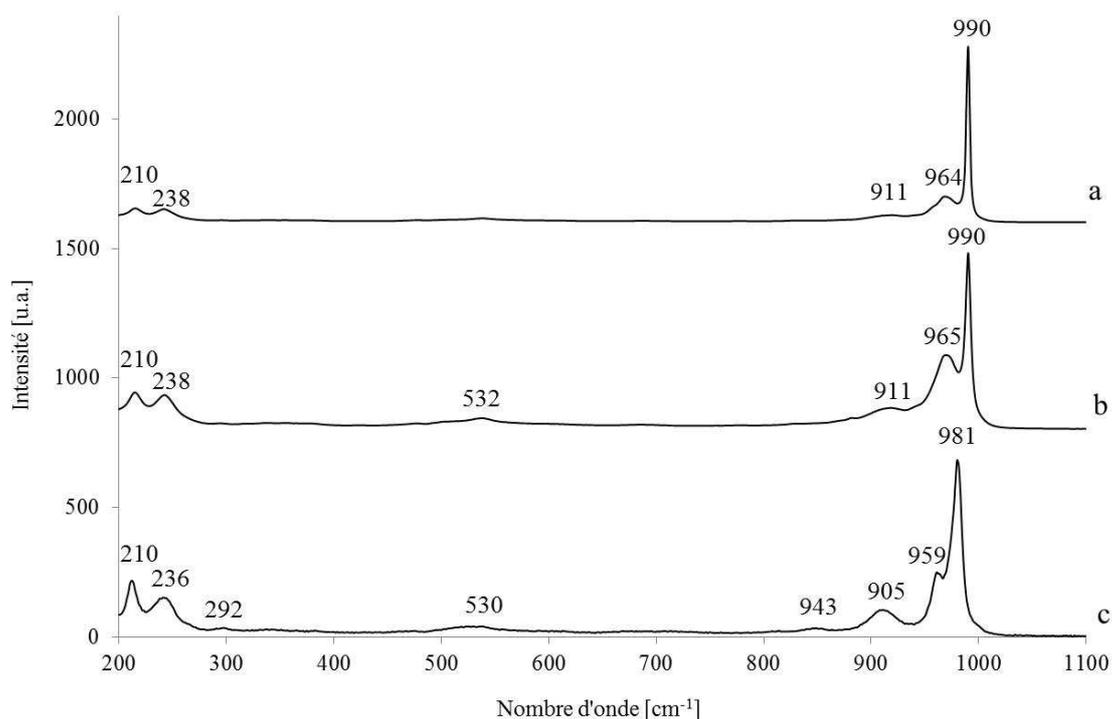


Figure 7. Spectres Raman des composés [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ : (a) H₅[BW₁₂O₄₀] (extraction à l'alcool isoamylique) (b) H₅[BW₁₂O₄₀] (extraction à l'éther diéthylique) (c) K₅[BW₁₂O₄₀].

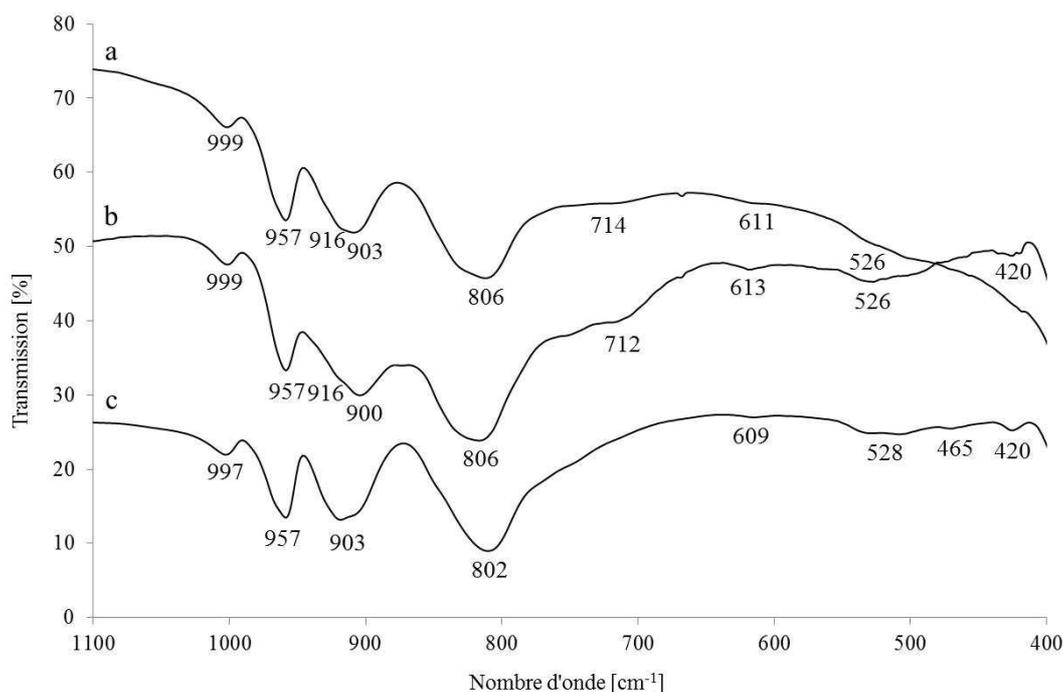


Figure 8. Spectres IR des composés $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$: (a) $H_5[BW_{12}O_{40}]$ (extraction à l'alcool isoamylique) (b) $H_5[BW_{12}O_{40}]$ (extraction à l'éther diéthylique) (c) $K_5[BW_{12}O_{40}]$.

Il est difficile d'obtenir les spectres Raman de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$. Nous avons observé une décomposition du composé sous faisceau lorsque le filtre n'est pas appliqué. Ceci est en accord avec les observations de Rocchiccioli-Deltcheff et al. [13], selon lesquels les spectres sont difficiles à obtenir par suite de la déshydratation par chauffage qui s'accompagne d'une décomposition partielle de l'anion [13]. Selon le raisonnement proposé pour les composés précédemment décrits [6, 10], nous attendons les vibrations métal-oxygène à de plus hauts nombres d'onde pour l'acide que pour le sel de potassium. Nous identifions la raie de la vibration $W=O_d$ symétrique à 990 cm^{-1} pour les deux acides et à 981 cm^{-1} pour le sel de potassium ce qui est en accord avec les valeurs attendues. Nous identifions également les raies de la vibration asymétrique à 964 et 965 cm^{-1} pour les acides et à 959 cm^{-1} pour le sel de potassium. Les spectres obtenus sont en bon accord avec les spectres de référence [13].

La comparaison des spectres IR des acides avec le spectre du sel de potassium montre une allure similaire de tous les spectres. Nous retrouvons, entre autres, des bandes caractéristiques des vibrations $W=O_d$ situées à 999 cm^{-1} ($\nu_s W=O_d$) et 957 cm^{-1} ($\nu_{as} W=O_d$). Les bandes vers 900 et 800 cm^{-1} sont attribuées à des mouvements d'élongation antisymétrique des ponts $W-O_b-W$ et $W-O_c-W$. Les spectres IR obtenus sont en accord avec la référence [13]. Toutefois, compte tenu de la similitude entre le spectre de l'acide et celui du sel de potassium, nous

émettons l'hypothèse que lorsque le solide a été pastillé avec KBr, un échange entre les protons et les ions K^+ ait pu avoir lieu. Afin d'éliminer la contribution du potassium, une analyse en IR ATR (Attenuated Total Reflectance – réflexion totale du faisceau) pourrait être effectuée.

La comparaison (Tableau 3) des spectres Raman et IR des acides obtenus en extraction à l'éther diéthylique et à l'alcool isoamylique avec les données obtenues pour le sel de potassium et celles issues de la littérature, permet de conclure à la formation réussie de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ indépendamment du solvant utilisé pour l'isoler.

L'emploi de l'acide obtenu par extraction à l'alcool isoamylique est alors privilégié en raison des meilleurs rendements.

Tableau 3. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman et IR de $K_5[BW_{12}O_{40}]$ et $H_5[BW_{12}O_{40}]$ obtenu après l'extraction à l'alcool isoamylique et à l'éther diéthylique.

$K_5[BW_{12}O_{40}]$		$H_5[BW_{12}O_{40}] (Et_2O)$		$H_5[BW_{12}O_{40}] (al. isoam.)$		attributions
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
981	997	990	999	990	999	$\nu_s W-O (d)$
959	957	965	957	964	957	$\nu_{as} W-O (d)$
905	903	911	916	911	916	Attribution délicate
			900		903	
843						$\nu_{as} W-Ob-W$
	802		806		806	$\nu_{as} W-Oc-W$
			712		714	Attribution délicate
	609		613		611	
530	528	532	526		526	
	465					
	420		420		420	Bandes de vibration du « squelette »
292						
236		238		238		
210		210		210		

1.2.1.3. $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}] \cdot xH_2O$

Les Figure 9 et 10 présentent respectivement les spectres Raman et Infra-Rouge des composés obtenus selon les deux modes opératoires (précipitation à froid après acidification par acide perchlorique et extraction à l'éther diéthylique).

Il existe très peu de références de caractérisation spectroscopique de ce composé [4]. On retrouve surtout des caractérisations cristallographiques et par RMN ^{11}B ou ^{183}W de l'acide $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ [2, 3] et de ses sels [4].

Nous avons comparé deux acides obtenus selon deux modes opératoires - la précipitation à froid après acidification avec l'acide perchlorique et l'extraction à l'éther diéthylique. Les spectres Raman des deux composés ont une allure identique. Nous avons retrouvé des vibrations caractéristiques $\nu_s W=O_d$ à 990 cm^{-1} et 959 cm^{-1} . Toutefois, les spectres sont très proches de celui de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$. Il serait alors possible que l'acide $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ se transforme sous le faisceau en acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$. Cette hypothèse pourrait être appuyée par le fait que la transformation entre les anions est observée aussi en solution [2, 3].

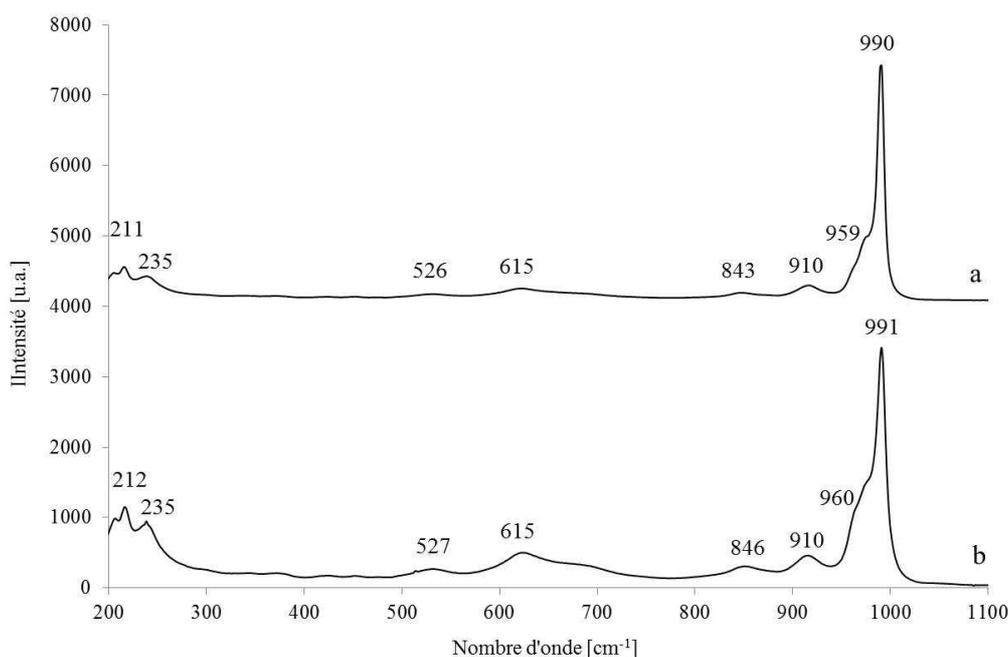


Figure 8. Spectres Raman des acides $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ obtenus selon deux modes opératoires : (a) précipitation à froid après acidification par une solution $HClO_4$ (b) extraction à l'éther diéthylique.

Les spectres IR indiquent également la présence des bandes caractéristiques à 1009 cm^{-1} ($\nu_s W=O_d$) et 966 cm^{-1} ($\nu_{as} W=O_d$). Nous retrouvons des bandes similaires sur les deux spectres. Nous observons des bandes à 613 et 577 cm^{-1} sur la Figure 9b en raison d'une meilleure résolution du spectre que celle de la Figure 9a. Les spectres IR obtenus montrent des bandes de vibrations proches de celles reportées par Leclerc-Laronze et al. [4] pour le sel de césium $Cs_{15}H_6[B_3W_{39}O_{132}]$ à 1006 et 962 cm^{-1} ($W=O_d$). Par ailleurs, la validation des résultats de caractérisation n'est pas évidente, comme illustré entre autres par les résultats contradictoires des travaux de Klein, Copaux et Souchay [2, 7, 14, 15] sur les tungstoborates de potassium. Les spectres IR auraient pu être éventuellement validés par comparaison avec ceux du sel de potassium du borotungstate hexagonal préparé selon le protocole de Copaux.

Les spectroscopies Raman et IR ont permis de constater une allure presque identique des spectres des deux composés synthétisés et d'identifier les vibrations caractéristiques pour les hétéropolycomposés de type Keggin.

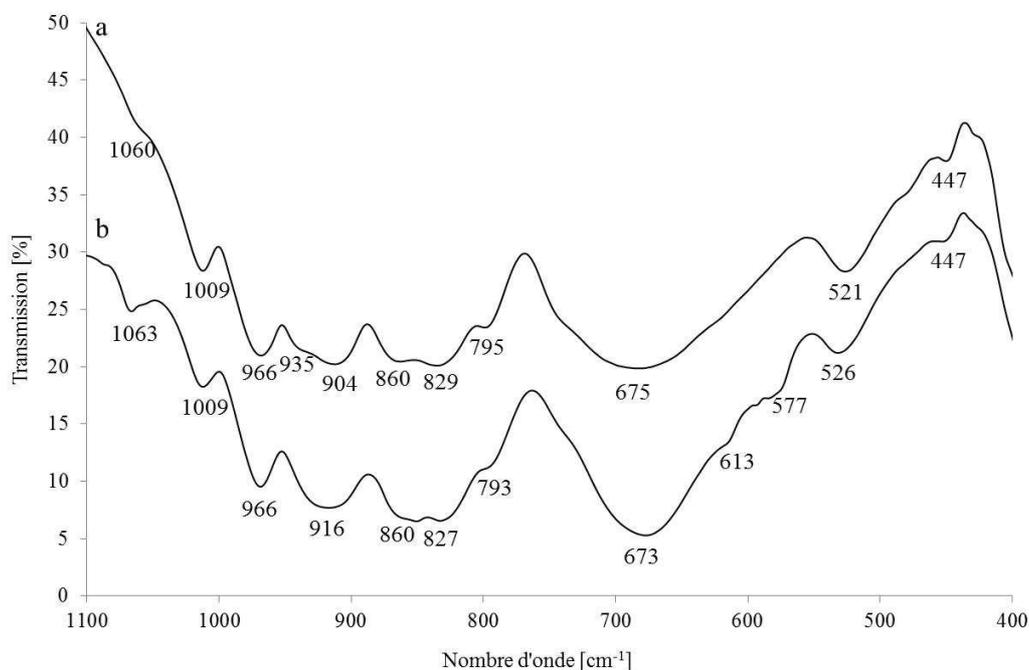


Figure 9. Spectres IR des acides $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ obtenus selon deux modes opératoires : (a) précipitation à froid après acidification par une solution $HClO_4$ (b) extraction à l'éther diéthylique.

Tableau 4. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman et IR des acides $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ obtenus selon deux modes opératoires : (a) précipitation à froid après acidification par une solution $HClO_4$ (b) extraction à l'éther diéthylique.

$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ (a)		$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ (b)		attributions
Raman	IR	Raman	IR	
	1060		1063	V_s W-O (d)
990	1009	991	1009	V_{as} W-O (d)
971	966	972	966	
959		960		V_{as} W-Ob-W
	935			
910	904	910	916	
843	860	846		V_{as} W-Oc-W
	829		827	
	795		793	
	675		673	Attribution délicate
615		615	613	
			577	
526	521	527	526	Bandes de vibration du « squelette »
	447		447	
235		235		
211		212		

1.2.2. Analyse élémentaire

Le Tableau 5 reprend des valeurs obtenues en analyse élémentaire ainsi que les compositions proposées (ramenées par atome de bore).

Tableau 5. Valeurs obtenues en analyse élémentaire et compositions calculées.

Formule théorique	Elément dosé [% mass.]					Composition
	B	W	Na	K	C	
$K_8[BW_{11}O_{39}H]$	0.35	61.4	0.36	9.82	-	$K_8Na_{0.5}BW_{11}$
$K_5[BW_{12}O_{40}]$	0.35	63.95	1.02	6.03	x	$K_{5.2}Na_{1.5}B_{1.1}W_{12}$
$TBA_4H[BW_{12}O_{40}]$	0.30	52.30	<300ppm	0.22	21.79	$C_{30}N_{3.6}K_{0.3}B_{1.2}W_{12}$
$H_5[BW_{12}O_{40}]$	0.33	71.84	360ppm	860ppm	x	$Na_{0.05}K_{0.07}BW_{12}$
$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}] (HClO_4)$	0.37	66.35	2.25	<0.50ppm	x	$Na_{11}B_{3.7}W_{39}$
$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}] (Et_2O)$	0.38	68.97	900ppm	140ppm	x	$Na_{0.4}B_{3.6}W_{39}$

Le dosage du bore, du tungstène et des contre-cations a permis de calculer les compositions des hétéropolycomposés. Le dosage de l'oxygène n'est pas pris en charge dans ce type d'échantillons. La quantité de bore et de tungstène pour le sel $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$ est en accord avec les valeurs théoriques et celles proposées par Tezé et al. [2]. Nous avons observé des traces de sodium et la composition proposée est K :Na :B :W 8 :0.5 :1 :11. Une quantité de sodium plus élevée est observée pour le sel de potassium de l'anion $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ pour lequel la composition proposée est K :Na :B :W de 5.2 :1.5 :1.1 :12. Pour faciliter la compréhension, ce composé sera toujours noté $K_5[BW_{12}O_{40}]$. Pour le sel de tétrabutylammonium ($(C_4H_9)_4N$), que nous continuerons à noter $TBA_4H[BW_{12}O_{40}]$, la composition proposée C :N :K :B :W est 30 :3.6 :0.3 :1.2 :12. Nous observons alors un excès de bore. La composition de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ est suivante Na :K :B :W de 0.05 :0.07 :1 :12. Elle est très proche de la composition théorique. Nous n'avons observé que de très petites traces de sodium et de potassium. Ensuite, pour les deux acides $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$, nous proposons des compositions Na :B :W de 11 :3.7 :39 (le produit de la synthèse avec l'acide perchlorique) et 0.4 :3.6 :39 (le produit récupéré après extraction). Les composés seront notés respectivement $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ et $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$. Pour les deux composés, nous notons alors un léger excès de bore. On remarque également que la quantité de sodium est différente en fonction du mode opératoire utilisé. Après la synthèse par acidification à l'acide perchlorique nous obtenons un composé contenant 9 moles de sodium pour 3 moles de bore alors que dans le

produit récupéré après extraction à l'alcool isoamylique nous ne retrouvons que 0.3 moles de sodium pour 3 moles de bore. L'extraction permet alors d'obtenir un produit d'une meilleure pureté. La présence de sodium dans l'acide $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ a été également évoquée dans la littérature. Maksimovskaya et al. [3] ont trouvé 4 moles de sodium dans l'acide préparé par extraction et Leclerc-Laronze et al. [4] ont indiqué la formule $H_{18}Na_3[B_3W_{39}O_{132}] \cdot 56H_2O$. Dans tous les sels, le sodium provient du précurseur de tungstène ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$).

L'analyse élémentaire a permis de confirmer la formation réussie des sels de potassium, tetrabutylammonium et des acides borotungstiques. La formation de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ est particulièrement réussie. L'analyse élémentaire n'a pas permis de valider les synthèses de sels de baryum.

1.2.3. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des composés massiques a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette étude permettra de comprendre le comportement des solides HPA lors du séchage et de la calcination du catalyseur oxyde. Sont analysées les courbes ATG des sels de potassium – $K_8[BW_{11}O_{39}H]$ (Fig. 10) et $K_5[BW_{12}O_{40}]$ (Fig. 11), puis celles de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ (Fig. 12) et finalement des acides $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$. Les analyses thermiques différentielles (ATD) sont également présentées pour tous ces solides. Compte tenu de la faible stabilité thermique des tungstoborates, l'interprétation des résultats est délicate. Il semble que les hétéropolycomposés se décomposent sans passage par un composé anhydre.

Sur la Figure 10 la décomposition complète du sel $K_8[BW_{11}O_{39}H]$ a lieu dès $160^\circ C$.



La perte totale de masse est égale à 5.2% et est attribuée en totalité à la perte d'eau de cristallisation et de constitution. La première perte de 3.9% qui a lieu jusqu'à $160^\circ C$ est attribuée à la perte d'eau de cristallisation et est accompagnée d'un effet fortement endothermique sur la courbe ATD. La perte calculée est égale à 6 molécules d'eau. La deuxième perte de 1.3% est observée jusqu'à $270^\circ C$, elle est accompagné d'un léger effet endothermique. Cette perte correspond à 2 molécules d'eau dont 0.5 molécules d'eau de constitution. Sur la courbe ATD nous observons un net effet exothermique qui commence à $398^\circ C$ dont le maximum est à $408^\circ C$. Cet effet n'est pas accompagné d'une perte de masse et

est corrélé à la cristallisation du WO_3 . La même gamme de température de cristallisation du WO_3 est rapportée pour le métatungstate d'ammonium (décrit dans le chapitre 2) et par la littérature pour les tungstates ou polytungstates [16-18].

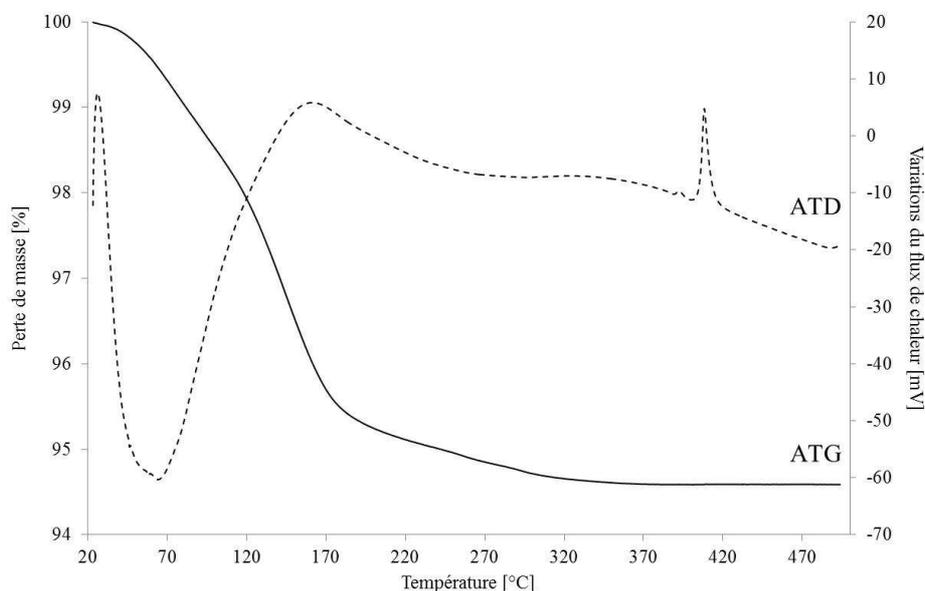


Figure 10. Courbes ATG/ATD de $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$.

La Figure 11 présente le profil thermogravimétrique du sel de potassium de l'anion $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.

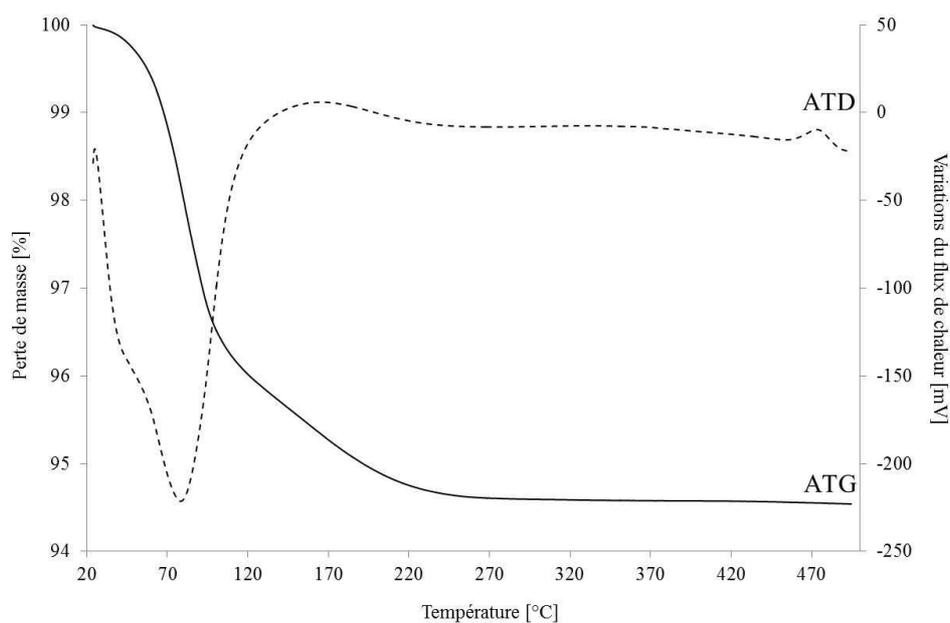
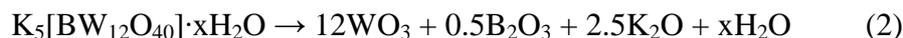


Figure 11. Courbes ATG/ATD de $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$.

La décomposition a lieu selon l'équation supposée :



Jusqu'à 130°C la perte de l'eau de cristallisation présente dans la structure hydratée de $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ est observée. Elle est accompagnée d'un pic endothermique et correspond à 9 molécules d'eau. Ensuite un pseudo-palier est observé. Nous observons également un léger effet exothermique à 454 °C (avec le maximum du pic à 470°C) attribué à la cristallisation du WO_3 [16, 18].

Sur la Figure 12 la décomposition complète de $H_5[BW_{12}O_{40}]$ a lieu après 120°C.

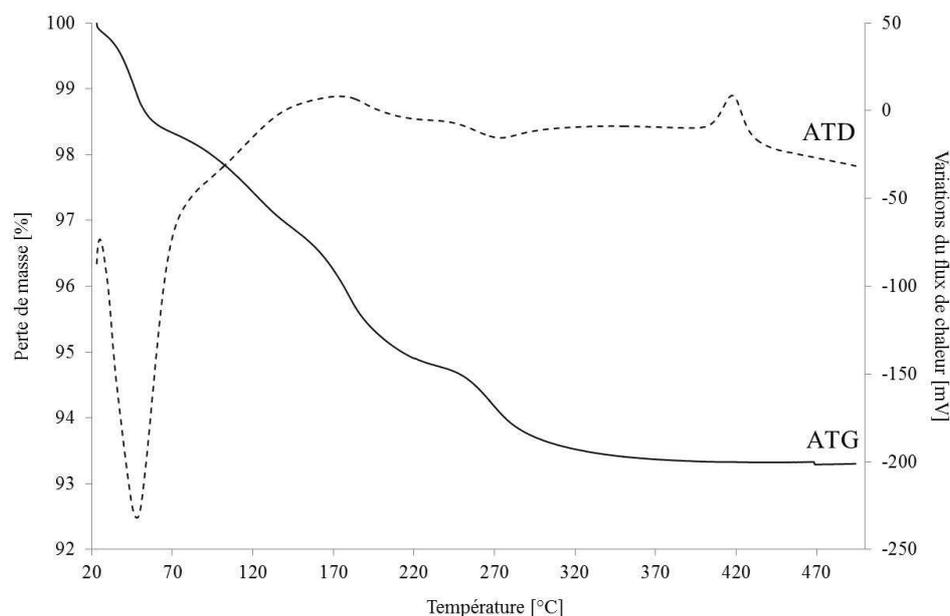
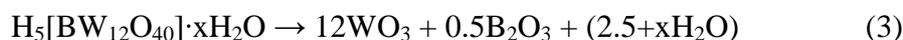
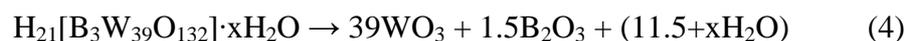


Figure 12. Courbes ATG/ATD de $H_5[BW_{12}O_{40}]$.

La perte de masse de 4.3% a lieu jusqu'à 180°C est accompagnée d'un pic endothermique en ATD et est attribuée à 7 molécules d'eau de cristallisation. Ensuite jusqu'à 320°C une perte de 1.7% est observée, elle est accompagnée d'un léger effet endothermique et correspondrait à 2.7 molécules d'eau de constitution. Cette valeur est proche de la valeur attendue – 2.5 molécules. Ainsi l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ serait hydraté à 7 H_2O . Le degré d'hydratation proposé par Rashkin et al. [19] est 10 H_2O . Sur la courbe ATD nous observons un net effet exothermique qui commence à 395°C et dont le maximum est à 413°C. Comme

précédemment cet effet n'est pas accompagné d'une perte de masse et est corrélé avec la cristallisation du WO_3 . La température de cristallisation du trioxyde de tungstène est en accord avec les valeurs obtenues pour le MTA, le sel $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ et avec les valeurs données par la littérature [16-18].

L'acide $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}]$ se décompose selon l'équation supposée :



Le comportement des acides préparés par les deux modes opératoires est similaire. Les diagrammes ATD/ATG ne sont pas représentés ici. Pour les deux composés, le début de la décomposition est noté vers 180°C . Les pertes d'eau de cristallisation sont respectivement 35 et 58 molécules H_2O pour l'acide préparé par extraction à l'éther diéthylique et par acidification par une solution HClO_4 . Le degré d'hydratation du deuxième acide est proche de celui noté pour les hétéropolyacides de type Keggin XM_{12} préparés par acidification et cristallisation à froid (hydrates à 29-31 molécules H_2O). La perte théorique de l'eau de constitution est respectivement 9 et 5 molécules H_2O . Nous identifions également la formation du WO_3 (un effet exothermique en ATD) dont le début est noté à 403°C et est en accord avec les résultats précédemment décrits.

Les analyses ATD et ATG ont permis de calculer les pertes d'eau de cristallisation et de constitution. Les degrés d'hydratation des sels de potassium $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ et $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ et de l'acide $\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ sont proches et égaux à 6-9 molécules H_2O . Les degrés d'hydratation des acides $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}]$ sont plus élevés (35-58 H_2O). La stabilité thermique des tungstoborates est faible. Ils se décomposent au-dessous de 200°C , probablement sans passage par un composé anhydre.

1.2.4. Etude de la solubilité

En vue de la préparation des catalyseurs (imprégnation à sec), l'étude de la solubilité des hétéropolyanions a été effectuée. Les sels de TBA et de baryum sont insolubles dans l'eau. Le sel $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ est peu soluble dans l'eau. La solubilité augmente pour le sel $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$. L'acide $\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ s'est avéré insoluble dans l'eau, ce qui est surprenant. Il semble que l'alcool isoamylique utilisé pour l'extraction forme une couche hydrophobe qui empêche la dissolution. Cette couche pourrait être éventuellement éliminée par lyophilisation. L'acide $\text{H}_{21}[\text{B}_3\text{W}_{39}\text{O}_{132}]$ obtenu par extraction (Et_2O) montre également une faible solubilité

dans l'eau. En revanche, l'acide $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ obtenu par acidification à l'aide d'une solution d'acide perchlorique est bien soluble dans l'eau. Pour les acides peu solubles dans l'eau, l'éthanol a été utilisé comme solvant. Le Tableau 7 rassemble des estimations de solubilité dans l'eau ou l'éthanol à température ambiante. Dans ce tableau sont également reportées les teneurs atteintes en tungstène et bore (ramenées en % poids de WO_3 et B_2O_3) si l'alumine dont le volume de reprise à l'eau est égal à $0.8 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, est imprégnée en une seule fois.

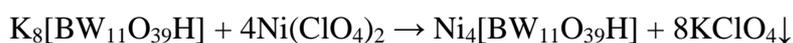
Tableau 7. Estimations de solubilité des tungstoborates.

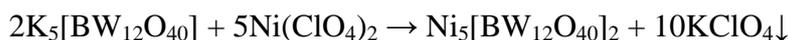
Composé	Solvant	Solubilité		teneur correspondante	
		mol W·L ⁻¹	mol B·L ⁻¹	WO ₃ [%]	B ₂ O ₃ [%]
K ₈ [BW ₁₁ O ₃₉ H]	eau	0.1	9·10 ⁻³	1.6	0.01
Ba ₄ [BW ₁₁ O ₃₉ H]	eau		insoluble		
K ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]	eau	7.1	0.6	56	1.6
Ba ₅ [BW ₁₂ O ₄₀] ₂	eau		insoluble		
H ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]	éthanol	1.5	0.1	21	0.4
H ₂₁ [B ₃ W ₃₉ O ₁₃₂]	éthanol	1.0	0.08	15	0.2
H ₁₀ Na ₁₁ [B ₃ W ₃₉ O ₁₃₂]	eau	50	3.8	90	1.2

2. Hétéropolycomposés de type Keggin – introduction du nickel

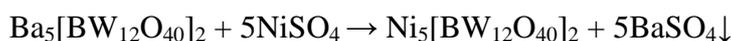
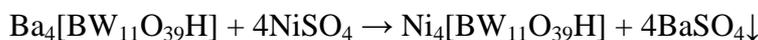
Plusieurs essais pour obtenir les sels de nickel des tungstoborates ont été tentés. L'introduction du nickel au sein de la structure hétéropolyanionique nous permettrait de localiser simultanément le précurseur de la phase active (le tungstène) et son promoteur (le nickel) dans la même molécule. L'intérêt de cette démarche a déjà été montré dans la littérature [20-22]. Deux méthodes ont été utilisées – soit des synthèses directes en remplaçant des agents précipitants par des composés contenant du nickel, soit des échanges entre les sels de potassium des tungstoborates et le perchlorate de nickel ($Ni(ClO_4)_2$).

Premièrement, les synthèses directes ont été tentées selon le protocole décrit dans le paragraphe 1 de ce chapitre, en remplaçant le chlorure de potassium par le chlorure de nickel ($NiCl_2$) ou le sulfate de nickel ($NiSO_4$). Par ailleurs, les échanges nickel-potassium ont été effectués en utilisant le perchlorate de nickel ($Ni(ClO_4)_2$) selon les équations:





Les sels de baryum, dont la synthèse avait pour objectif les échanges et la formation des sels de nickel selon les réactions suivantes :



n'ont pas pu être employés en raison de leur insolubilité.

2.1. Spectroscopies de vibrations Raman et Infra-Rouge

Les Figures 14 et 15 présentent la comparaison des spectres Raman du sel de potassium de l'anion $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$ et des produits issus des synthèses directes des sels de nickel et de l'échange avec le perchlorate de nickel. Le Tableau 8 rassemble les vibrations observées pour les spectres Raman et IR et leurs attributions.

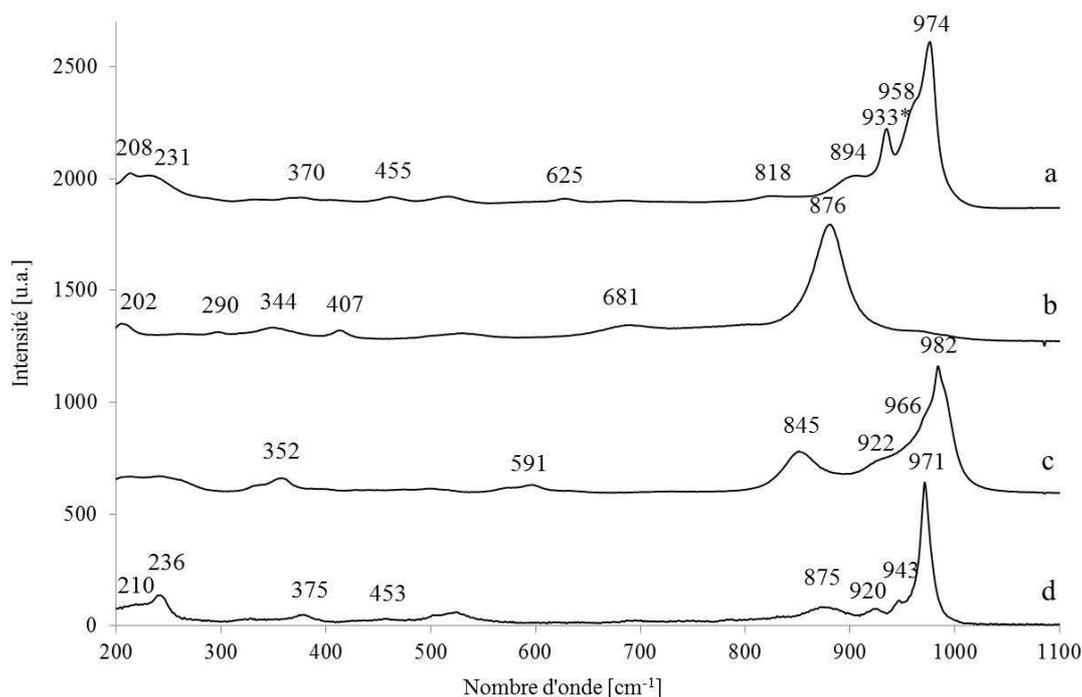


Figure 14. Spectres Raman des sels de nickel de $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$ obtenus lors des synthèses directes et échanges: (a) produit de l'échange avec $Ni(ClO_4)_2$ (b) produit de la synthèse directe avec $NiCl_2$ (c) produit de la synthèse directe avec $NiSO_4$ (d) $K_8[BW_{11}O_{39}H]$.

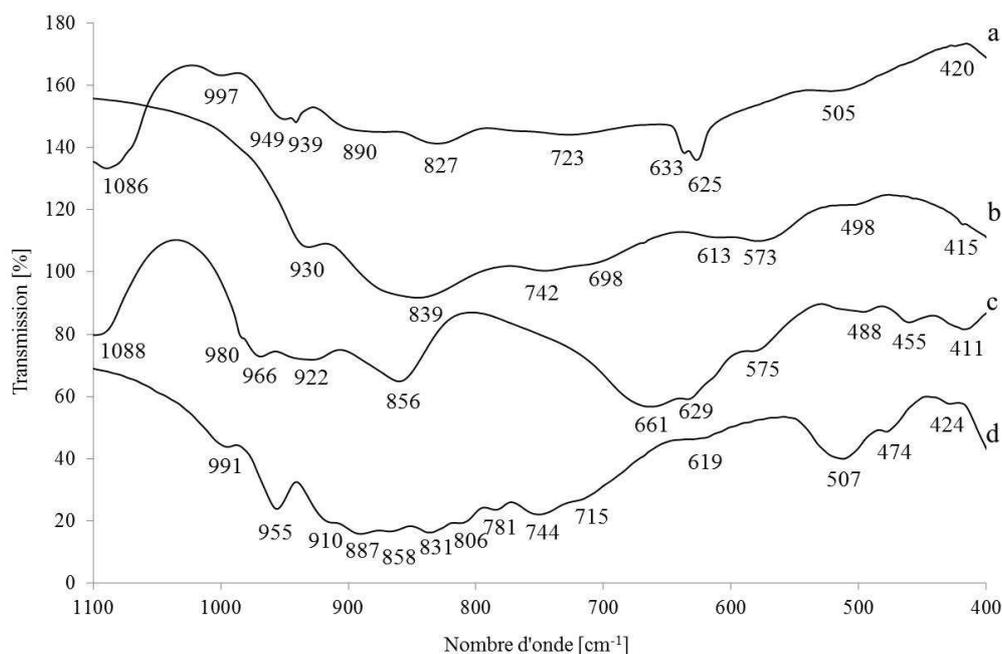


Figure 15. Spectres IR des sels de $[BW_{11}O_{39}H]^{8-}$: (a) produit de l'échange avec $Ni(ClO_4)_2$ (b) produit de la synthèse directe avec $NiCl_2$ (c) produit de la synthèse directe avec $NiSO_4$ (d) $K_8Na_{0.5}[BW_{11}O_{39}H]$.

Tableau 8. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman et IR de $K_8[BW_{11}O_{39}H]$ et des produits des synthèses directes des sels de Ni et de l'échange avec $Ni(ClO_4)_2$. $*(ClO_4)^-$

$K_8[BW_{11}O_{39}H]$		Synthèse directe $NiSO_4$		Synthèse directe $NiCl_2$		Echange $Ni(ClO_4)_2$		attribution
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
			1088				1086*	$(ClO_4)^-$
971	991	982	980			974	997	ν_s W-O (d)
943	955		966			958	949	ν_{as} W-O (d)
						933*	939*	$(ClO_4)^-$
920	910	922	922		930			Attribution délicate
875	887			876		894	890	
	858		856		839			ν_{as} W-Ob-W
	831	845				818	827	
	806							ν_{as} W-Oc-W
	781							
	744				742			
	715				698		723	ν W-O (e)
			661	681				
	619		629				633*	
					613	625*	625*	
		591	575		573			Attribution délicate
	507						505	
			488		498			
	474					455*		
	424			407	415		420	
375						370		
		352		344				
				290				
236						231		
210				202		208		

L'examen des spectres Raman permet de constater que le produit de la synthèse directe avec NiCl_2 ne présente pas les raies caractéristiques des composés Keggin comme par exemple une raie vers $970\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ correspondant à une vibration $\nu_{\text{S}(\text{W}-\text{O})}$ (d). Ainsi cette méthode de préparation a été éliminée. Le spectre Raman du produit de synthèse directe avec NiSO_4 montre une raie à 982 cm^{-1} qui est déplacée par rapport au sel $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ pour lequel on observe une raie à 971 cm^{-1} . Cette raie est plus large par rapport au sel de potassium et présente un épaulement à 966 cm^{-1} . Nous identifions également une raie à 922 cm^{-1} qui est déplacée de 2 cm^{-1} par rapport au sel de K. Dans les domaines des moyennes et basses fréquences, nous n'identifions plus de raies correspondant à celles observées pour le sel de potassium. Nous observons une large raie à 845 cm^{-1} et des raies à 591 , 493 et 352 cm^{-1} qui ne correspondent pas à celles du sel de potassium. Cette méthode de préparation a donc été également éliminée. Finalement, plus de similarité est observée entre le spectre du sel de potassium et celui du sel obtenu après un échange entre le sel de potassium et le perchlorate de nickel. Nous identifions une raie à 974 cm^{-1} avec un épaulement à 958 cm^{-1} . Cette raie serait attribuée à une vibration symétrique $\text{W}=\text{O}_d$ et l'épaulement à une vibration asymétrique. Une raie fine à 933 cm^{-1} correspond aux ions perchlorate. Nous observons également des raies non-identifiées à 894 cm^{-1} et à 818 cm^{-1} que nous ne retrouvons pas sur le spectre du sel de potassium. Ensuite, nous retrouvons une raie à 510 cm^{-1} qui est déplacée vers de plus bas nombres d'onde par rapport au sel de K ce qui n'est pas en accord avec le déplacement vers de plus hauts nombres d'onde pour les hautes fréquences. Aux basses fréquences, nous retrouvons des raies à 208 et 231 cm^{-1} qui pourraient correspondre à celles observées à 210 et 236 cm^{-1} pour le sel de potassium. Parmi les produits analysés, seul le produit de l'échange entre le sel $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ et le perchlorate de nickel présente des raies analogues à celles observées pour le sel de potassium, ce qui pourrait indiquer soit la formation du sel de nickel, soit un échange partiel et la formation d'un sel mixte Ni-K. Simultanément, nous retrouvons des raies non-identifiées à 894 cm^{-1} et à 818 cm^{-1} et des raies à 933 , 625 et 455 cm^{-1} qui correspondent aux ions perchlorate.

La comparaison des spectres IR des produits des synthèses directes avec NiCl_2 et NiSO_4 avec le spectre du sel $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ (Tableau 8) confirme la conclusion issue de la comparaison des spectres Raman. Les produits, dont les spectres IR ont une allure différente et montrent des bandes non conformes à celles du sel de potassium, ne peuvent pas être validés. L'examen des spectres de produit de l'échange et celui de sel de potassium montre une allure différente. Néanmoins nous identifions quelques bandes analogues, entre autres celle correspondant à

une vibration symétrique $W=O_d$ respectivement à 997 cm^{-1} et 991 cm^{-1} . Les bandes de la vibration $W=O_d$ asymétrique sont observées respectivement à 955 et 949 cm^{-1} .

En revanche, les bandes observées pour le produit de l'échange sont plus larges que celles du sel de potassium. Nous retrouvons également des bandes similaires comme celles vers 505 et 420 cm^{-1} . Cependant, sur le spectre du produit de l'échange, nous retrouvons également des bandes correspondant aux ions perchlorate à 1086 , 939 , 633 et 625 cm^{-1} . La présence de ces bandes pourrait indiquer un échange incomplet entre le sel de potassium et le perchlorate de nickel. Nous ne pouvons donc pas valider cet échange comme échange complet et le produit obtenu ne semble pas être utilisable pour la suite de ce travail.

Les Figures 16 et 17 présentent respectivement la comparaison des spectres Raman et IR du sel de potassium $K_5[BW_{12}O_{40}]$ et des produits des synthèses directes des sels de nickel et de l'échange avec le perchlorate de nickel. Le Tableau 9 rassemble les vibrations observées pour les spectres Raman et IR et leurs attributions.

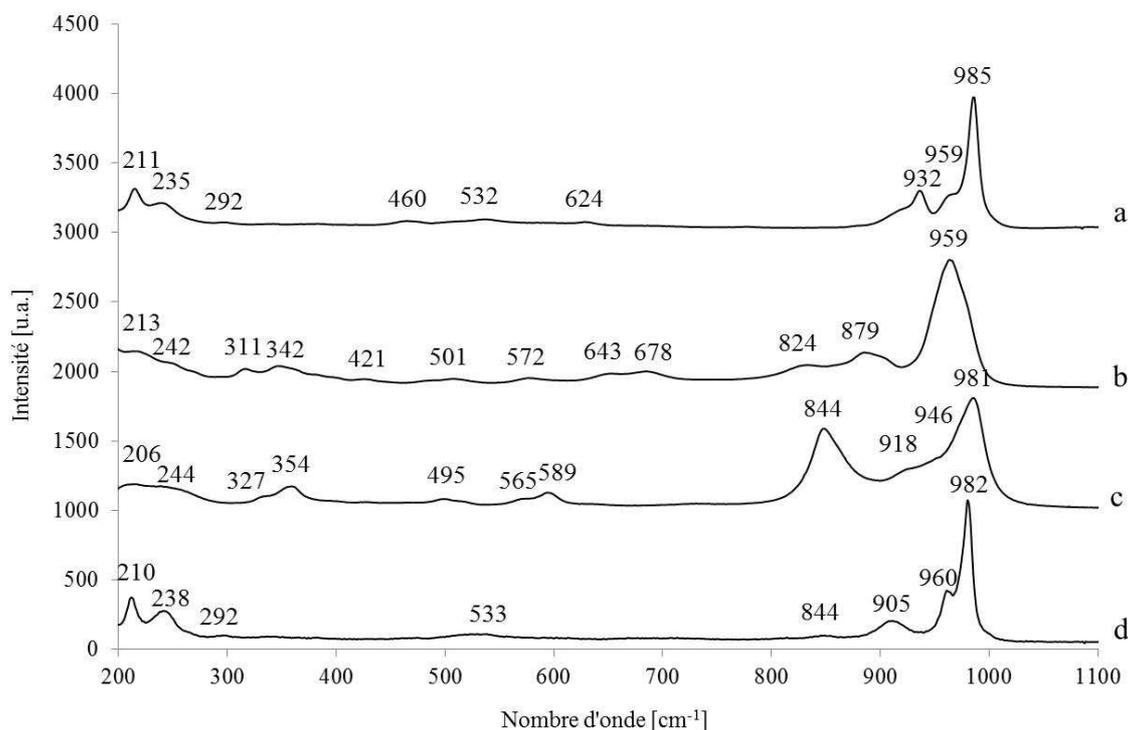


Figure 16. Spectres Raman des sels de nickel de $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ obtenus lors des synthèses directes et échange: (a) produit de l'échange avec $Ni(ClO_4)_2$ (b) produit de la synthèse directe avec $NiCl_2$ (c) produit de la synthèse directe avec $NiSO_4$ (d) $K_5[BW_{12}O_{40}]$.

En premier lieu, la comparaison des spectres Raman du sel $K_5[BW_{12}O_{40}]$ et celui du produit de synthèse avec $NiCl_2$ montre, comme pour le sel $K_8[BW_{11}O_{39}H]$, que l'utilisation de $NiCl_2$ comme source de contre-cation ne permet pas d'obtenir le produit attendu. Cette voie de synthèse a donc été éliminée. De même pour la synthèse avec $NiSO_4$. Malgré la présence de raies similaires à celles du sel de potassium (comme à 981 cm^{-1}), le spectre montre simultanément quelques raies qui ne correspondent pas à l'anion $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ (entre autres à $844, 589, 565, 495\text{ cm}^{-1}$). Ainsi, nous avons également éliminé cette voie de préparation. Finalement, la comparaison du spectre du produit obtenu lors de l'échange du sel de potassium avec le perchlorate de nickel et du celui du sel de potassium, montre des raies analogues. En premier lieu, nous identifions des raies correspondant aux vibrations $W=O_d$ symétrique et asymétrique respectivement à 985 et 959 cm^{-1} . Ces raies sont situées à 982 et 960 cm^{-1} pour le sel de potassium. Une raie fine à 933 cm^{-1} correspond aux ions perchlorate. Nous retrouvons également une raie à 532 cm^{-1} qui correspond à des vibrations $\nu_{asW-Oc-W}$ ainsi que deux raies à 624 et 460 cm^{-1} correspondant aux ions perchlorate. Dans le domaine des basses fréquences nous retrouvons des raies à $292, 235$ et 211 cm^{-1} qui correspondent à celles observées à $292, 238$ et 210 cm^{-1} pour le sel de potassium. Le spectre du produit de l'échange est très proche de celui obtenu pour le sel de potassium cependant nous retrouvons des raies caractéristiques des ions perchlorate. Le spectre du produit pourrait donc correspondre soit à un sel de potassium (si l'échange n'a pas eu lieu) soit au spectre d'un sel mixte nickel-potassium.

Pour le produit de la synthèse directe avec $NiCl_2$, nous observons certaines bandes IR qui ont des fréquences attendues pour le composé de type Keggin comme celles à 995 et 955 cm^{-1} ($\nu_{W=O_d}$) ou encore à 609 et 526 cm^{-1} mais nous observons également des bandes parasites comme celles à 933 ou 879 cm^{-1} . Contrairement au spectre Raman de ce composé, nous observons ici une bande correspondant à une vibration symétrique $W=O_d$. Il se peut alors que ce composé soit hétérogène. Le spectre IR du produit de synthèse avec $NiCl_2$ n'est pas conforme au spectre de référence du sel de potassium, confirmant ainsi la conclusion tirée de l'observation du spectre Raman. Cette voie de synthèse a donc été définitivement éliminée.

L'examen du spectre IR du composé obtenu avec $NiSO_4$ permet d'identifier plusieurs bandes caractéristiques du composé de type Keggin. Nous retrouvons des bandes de vibrations $W=O_d$ symétrique et asymétrique respectivement à 999 et 957 cm^{-1} . Les mêmes fréquences sont notées pour le sel de potassium. Nous retrouvons une bande supplémentaire à 625 cm^{-1} ,

en revanche nous n'observons pas de bande à 528 cm^{-1} . L'allure du spectre IR est très proche du spectre enregistré pour le sel de potassium, avec un léger déplacement de certaines bandes. Cependant, l'analyse Raman ne permet pas d'affirmer cette méthode de synthèse.

Le spectre IR du produit de l'échange entre le sel de potassium et le perchlorate de nickel a une allure similaire au spectre de $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$. Nous retrouvons des bandes caractéristiques des vibrations $\text{W}=\text{O}_d$ à 999 et 957 cm^{-1} . Nous retrouvons également une bande à 818 cm^{-1} , déplacée par rapport au sel de potassium vers de plus hauts nombres d'onde, correspondant aux vibrations $\nu_{\text{as W-Ob-W}}$. Les bandes vers 530 et 465 cm^{-1} ne sont pas bien résolues. Simultanément, nous identifions les bandes du perchlorate à 1086 , 633 et 625 cm^{-1} indiquant que l'échange est probablement incomplet et le sel formé en réalité un sel mixte nickel-potassium.

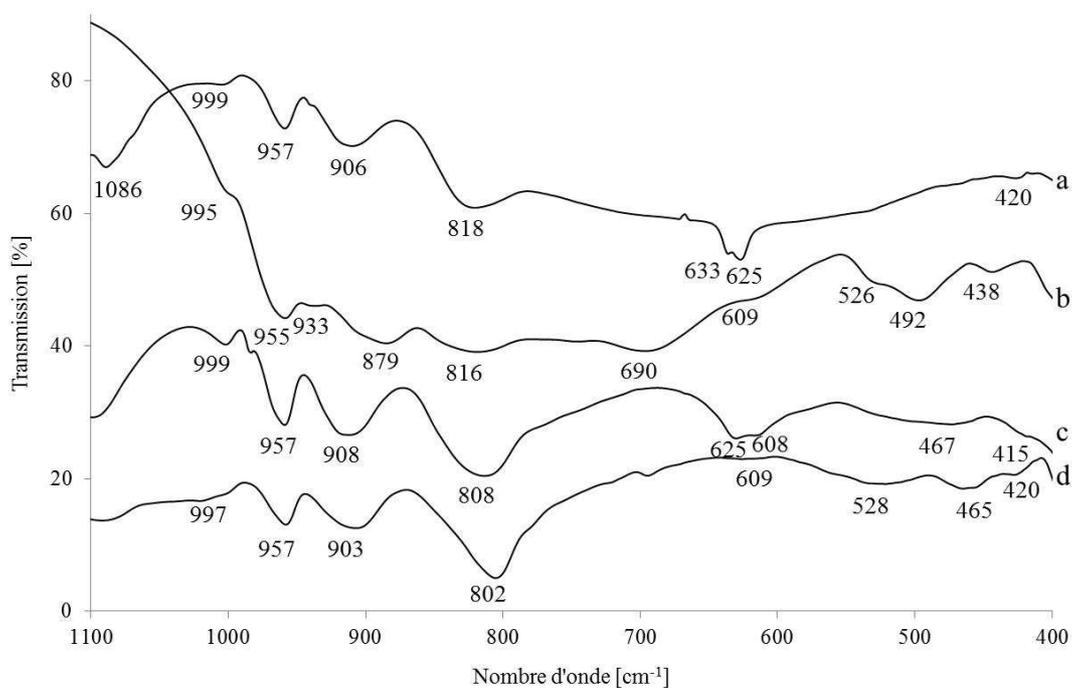


Figure 17. Spectres IR des sels de nickel de $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ obtenus lors des synthèses directes et échanges: (a) produit de l'échange avec $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ (b) produit de la synthèse directe avec NiCl_2 (c) produit de la synthèse directe avec NiSO_4 (d) $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$.

Tableau 9. Bandes de vibrations (en cm^{-1}) des spectres Raman et IR de $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ et des produits des synthèses directes des sels de Ni et de l'échange avec $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$		Synthèse directe NiSO_4		Synthèse directe NiCl_2		Echange $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$		attribution
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
							1086*	$(\text{ClO}_4)^-$
981	997	981	999		995	985	999	$\text{V}_s \text{ W-O (d)}$
959	957	946	957	959	955	959	957	$\text{V}_{as} \text{ W-O (d)}$
					933	932*		$(\text{ClO}_4)^-$
905	914	918	908				906	Attribution délicate
843		844		879	876			
	802	824	808		816		818	$\text{V}_{as} \text{ W-Ob-W}$
					690			
			625				633*	$\text{V}_{as} \text{ W-Oc-W}$
	609		608		609	624*	625*	
		589						
		565						
530	528				526	532		Attribution délicate
		495			492			
	465		467		438	460*		
	420		415				420	Bandes de vibration du « squelette »
		354						
		327						
292						292		
236		244				235		
210		206				211		

* $(\text{ClO}_4)^-$

En conclusion, les produits obtenus lors des synthèses directes avec NiCl_2 et NiSO_4 n'ont pas permis de former des sels de nickel des anions $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]^{8-}$ et $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. L'échange entre le sel $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$ et le perchlorate de nickel semble incomplet, le produit contient des ions perchlorate et les spectres Raman et IR ne permettent pas de confirmer nettement la formation du sel voulu. Cependant, le produit de l'échange entre le sel $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ et le perchlorate de nickel donne des spectres très proches des spectres de la référence (le sel de potassium). Ce produit, malgré la présence des ions perchlorate, a été caractérisé par analyse élémentaire.

2.2. Analyse élémentaire

La composition du produit de l'échange entre le sel $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ et le perchlorate de nickel a été précisée par l'analyse élémentaire. Le résultat est présenté Tableau 10. En premier lieu, nous remarquons que la composition est plus pauvre en tungstène qu'attendu. Nous observons 1 mole de bore pour 6 moles de tungstène au lieu de 1/12. Le composé obtenu est très riche en ions alcalins et en chlore. Les valeurs obtenues dépassent largement la stœchiométrie attendue. Nous avons réussi à introduire seulement 3 moles de nickel pour 58

moles de chlore. Le résultat de l'analyse élémentaire indique clairement que le composé obtenu lors de l'échange entre le sel $K_5[BW_{12}O_{40}]$ et le perchlorate de nickel est un sel mixte contenant des quantités très importantes d'éléments alcalins et de chlore.

Tableau 10. Valeurs obtenues en analyse élémentaire et formule calculée pour le produit de l'échange entre le sel $K_5[BW_{12}O_{40}]$ et le perchlorate de nickel.

Elément dosé [% mass.]						Composition
B	W	Na	K	Cl	Ni	
0.14	11.93	1.51	19.98	21.93	1.74	$Ni_3K_{47}Cl_{58}Na_6BW_6$

3. Conclusions

Les sels de potassium et tétrabutylammonium de la famille Keggin contenant le bore et le tungstène ainsi que les acides $H_5[BW_{12}O_{40}]$ et $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ ont été synthétisés. Des essais de synthèses des sels de baryum et de nickel ont été tentés mais les produits n'ont pas été validés suite aux caractérisations par spectroscopies Raman, Infra-Rouge ou par analyse élémentaire. Les sels de potassium, tetrabutylammonium et les acides, dont la formation a été confirmée par spectroscopie Raman et IR, ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire qui ont permis de valider les synthèses. Des traces de sodium ont été trouvées. Les composés sont solubles soit dans l'eau soit dans t'éthanol (sauf le sel $TBA_4[BW_{12}O_{40}]$ qui est insoluble).

4. Catalyseurs à base d'hétéropolyanions

Dans cette partie, nous présentons les catalyseurs préparés à partir des précurseurs hétéropolyanioniques BW et leurs catalyseurs de référence préparés à base de précurseurs conventionnels. Les catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie Raman, Microsonde de Castaing (EPMA) et RMN ^{11}B . Les résultats catalytiques des solides testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre (sans et avec l'aniline) et en isomérisation du cyclohexane sont discutés.

4.1. Préparation des catalyseurs

En prenant en considération les résultats catalytiques obtenus pour les solides préparés à partir de précurseurs hétéropolyanioniques NbW et le rôle néfaste des éléments alcalins, notre

attention s'est tournée vers les acides borotungstiques. Nous avons sélectionné trois acides – $H_5[BW_{12}O_{40}]$, $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ et $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ (qui permettra de comparer les performances du même catalyseur sans et avec sodium).

Les catalyseurs ont été préparés avec une iso-densité de tungstène (1.7 at/nm^2) par rapport aux catalyseurs NbW chargés à 15% en WO_3 ce qui correspond à une teneur de 16.4% en WO_3 sur les catalyseurs BW.

Les catalyseurs à base d'HPA ont été préparés par imprégnation avec les solutions d'acides $H_5[BW_{12}O_{40}]$, $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ (dans l'éthanol) et $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ (dans l'eau). Les étapes suivantes de la préparation et les conditions utilisées sont identiques à celles décrites dans le paragraphe 2.3.1. du chapitre 2. Les catalyseurs promus par du nickel ont été préparés avec le ratio $Ni/W=0.3$. L'imprégnation par la solution de précurseur de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a été réalisée après séchage du catalyseur préparé à partir d'HPA BW. Après maturation les catalyseurs ont été séchés ou séchés et calcinés. Toutes les étapes de la préparation des catalyseurs sont illustrées sur la Figure 18.

Les catalyseurs de référence ont été préparés avec des teneurs en WO_3 et B_2O_3 correspondant aux catalyseurs à base d'HPA. Les précurseurs standards ont été utilisés –métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ et acide borique H_3BO_3 .

Tous les catalyseurs ont été caractérisés et testés à l'état séché et calciné.

Les catalyseurs ont été comparés aux catalyseurs classiques de formulation W ou NiW avec la teneur en WO_3 de 15% et le ratio $Ni/W = 0.3$ (pour le catalyseur NiW).

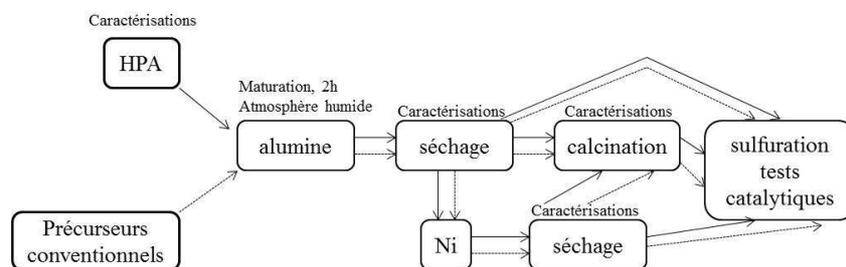


Figure 18. Schéma de préparation des catalyseurs BW.

4.2. Nomenclature

Les catalyseurs préparés à partir d'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ sont notés BW12, à partir de $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}] - B3$ et à partir de $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}] - B3(Na)$. Les catalyseurs de référence préparés à base de métatungstate d'ammonium et d'acide borique sont notés refBW12 et refB3. Les solides promus par du nickel sont indiqués par le symbole Ni.

Les catalyseurs à l'état séché sont notés par le symbole S et à l'état calciné par le symbole C. Le récapitulatif des catalyseurs est présenté dans le Tableau 11.

Tableau 11. Nomenclature des catalyseurs.

Nom du catalyseur	Précurseurs	Etat
BW12 (S, C)	$H_5[BW_{12}O_{40}]$	séché, calciné
refBW12 (S, C)	MTA, H_3BO_3	séché, calciné
BW12 Ni (S, C)	$H_5[BW_{12}O_{40}]$, $Ni(NO_3)_2$	séché, calciné
refBW12 Ni (S, C)	MTA, H_3BO_3 , $Ni(NO_3)_2$	séché, calciné
B3 (S, C)	$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$	séché, calciné
B3(Na) (S, C)	$H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$	séché, calciné
refB3 (S, C)	MTA, H_3BO_3	séché, calciné
B3 Ni (S, C)	$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$, $Ni(NO_3)_2$	séché, calciné
B3(Na) Ni (S, C)	$H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$, $Ni(NO_3)_2$	séché, calciné
refB3 Ni (S, C)	MTA, H_3BO_3 , $Ni(NO_3)_2$	séché, calciné
W	MTA	calciné
NiW	MTA, $Ni(NO_3)_2$	calciné

4.3. Caractérisation à l'état oxyde

Les catalyseurs à l'état oxyde ont été caractérisés par spectroscopie Raman, Microsonde de Castaing (EPMA) et RMN ^{11}B .

4.3.1. Spectroscopie Raman

La Figure 19 présente la comparaison des spectres Raman des catalyseurs à l'état oxyde.

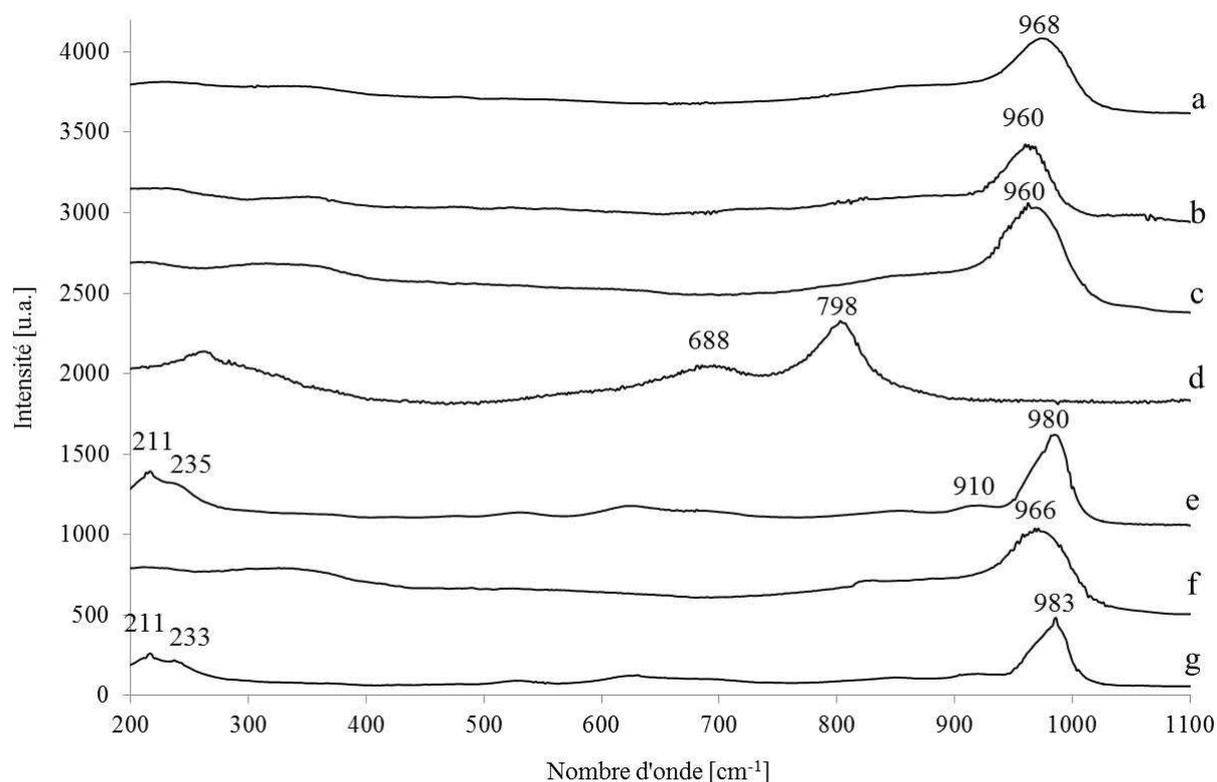


Figure 19. Spectres Raman des catalyseurs BW : (a) refBW (Ni) C (b) refBW (Ni) S (c) B3 Ni C (d) B3 C (e) B3 (Ni) S (f) BW12 (Ni) C (g) BW12 (Ni) S.

Sur le spectre des catalyseurs BW12 à l'état séché, nous observons une raie à 983 cm^{-1} qui correspond à une vibration $\text{W}=\text{O}_d$. Elle est située 981 cm^{-1} sur le spectre du composé massif. Dans le domaine de basses fréquences nous observons deux raies à 211 et 233 cm^{-1} . La présence des raies caractéristiques, en particulier, celle à 983 cm^{-1} indique que la structure hétéropolyanionique est conservée à l'état séché. Les catalyseurs BW12 à l'état calciné présentent une raie à 966 cm^{-1} qui est attribuée à une phase polytungstate formée lors de la décomposition de l'HPA après calcination [18]. Le spectre e sur la Figure 19 correspond aux catalyseurs B3 et B3(Na) à l'état séché. Nous retrouvons des raies observées précédemment pour l'acide massif notamment à 980 et 910 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations $\text{W}=\text{O}_d$ et $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ respectivement. La raie à 980 cm^{-1} est déplacée de 10 cm^{-1} vers de plus bas nombres d'onde par rapport au composé massif ce qui pourrait être due à des fortes interactions avec le support et à une bonne dispersion et une disparition des interactions anion-anion. On peut donc conclure à la préservation de la structure hétéropolyanionique après l'imprégnation et le séchage. Le spectre des catalyseurs B3 et B3(Na) à l'état calciné non-promu (spectre d) présente deux larges raies à 798 et 688 cm^{-1} qui correspondent à la phase cristallisée WO_3 [18, 23-25] ce qui confirme la destruction de l'HPA après la

calcination. Le spectre des catalyseurs B3 et B3(Na) à l'état calciné promu présente une large raie à 960 cm^{-1} qui correspond à une phase polytungstate. Il semble que l'introduction du nickel empêche la cristallisation du WO_3 et facilite la formation de la phase polytungstate [18, 25]. Finalement, les spectres des catalyseurs de référence à l'état séché et calciné présentent respectivement une raie large à 960 et 968 cm^{-1} . Nous ne retrouvons pas de raies caractéristiques pour le métatungstate d'ammonium à l'état séché comme l'indique K. Ben Tayeb [18] sur les catalyseurs supportés sur ASA. Ainsi, on suppose que l'espèce MTA se décompose après séchage et forme la phase polytungstate.

4.3.2. Microsonde de Castaing (EPMA)

Le catalyseur préparé à partir d'acide $\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$, promu par du nickel, calciné BW12 Ni C et sa référence refBW12 Ni C ont été sélectionnés et caractérisés par Microsonde de Castaing afin de caractériser la dispersion des éléments.

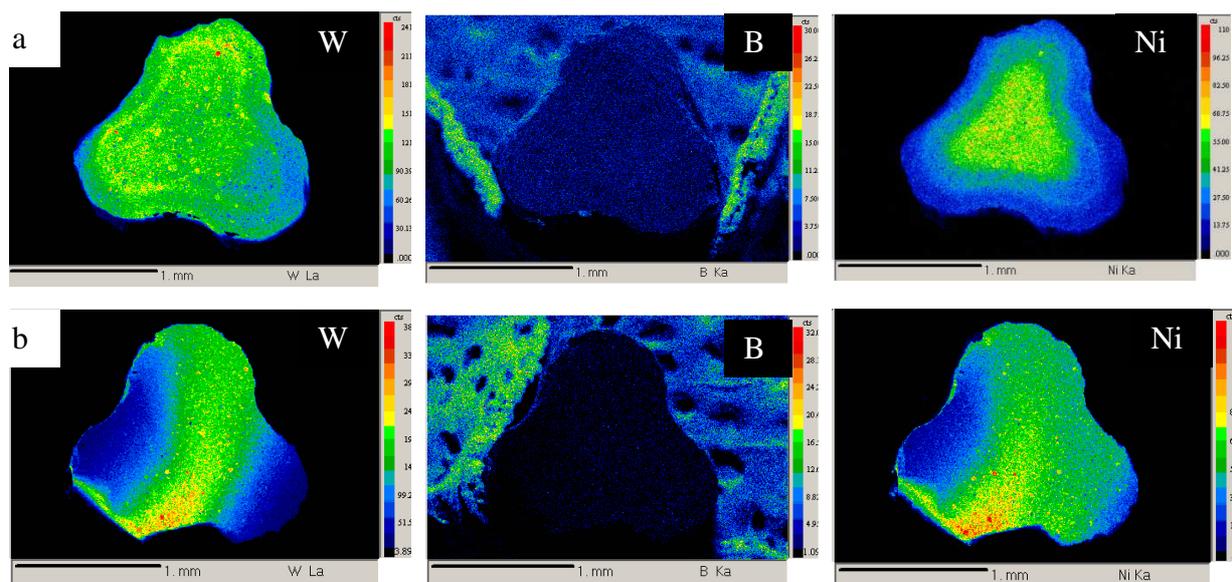


Figure 20. Images EPMA des catalyseurs : (a) BW12 Ni C (b) refBW12 Ni C.

La Figure 20 présente la comparaison de la dispersion des éléments (W, B et Ni) des catalyseurs BW12 Ni C et refBW12 Ni C. La concentration des éléments est représentée par un code couleur - bleu représentant la plus faible concentration, vert et jaune pour une concentration intermédiaire, et la couleur rouge pour la teneur la plus élevée. On observe une dispersion plus homogène du tungstène sur le catalyseur HPA et une dispersion plus hétérogène sur le catalyseur de référence. La dispersion du nickel est hétérogène pour les deux catalyseurs. Sur le catalyseur HPA le nickel est concentré à l'intérieur de l'extrudé alors que

sur le catalyseur de référence il est concentré sur les 2/3 du trilobe. Sur les deux catalyseurs il n'est pas possible d'estimer la dispersion du bore qui est difficile à détecter en dessous de 5% massique. Sur les images EMPA du bore on voit que les alentours du trilobe sont colorés en raison d'une concentration élevée en carbone ou oxygène, deux pics proches du celui du bore, ce qui augmente le bruit de fond et fait apparaître artificiellement un signal.

4.3.3. ^{11}B RMN

Les catalyseurs BW12 Ni à l'état séché et calciné ainsi que leurs catalyseurs de référence refBW12 Ni à l'état séché et calciné, ont été analysés par RMN solide MAS du ^{11}B . Cependant la RMN solide des noyaux quadripolaires, comme ^{11}B ($I = 3/2$), s'avère délicate en particulier lorsque l'atome est en environnement dissymétrique comme BO_3 . Il a été rapporté [26] que l'utilisation des séquences d'impulsions mettant en œuvre plusieurs quanta (technique MQ-MAS) permet d'améliorer grandement la résolution, en particulier en mesure 2D. Cette résolution est également améliorée par utilisation des hautes fréquences. L'utilisation de la technique MAS seule conduit à des formes de spectres complexes et ne permet pas une interprétation claire des déplacements chimiques.

Dans notre cas la difficulté tient à la faible teneur en bore des échantillons et à la présence de nickel qui induit un paramagnétisme résiduel contribuant à un élargissement supplémentaire des signaux et interdisant toute quantification. Nous avons cependant tenté l'enregistrement de ces spectres représentés Figure 21 où l'on constate un très mauvais rapport signal/bruit. Citons ici les paramètres utilisés : la fréquence de Larmor du ^{11}B de 256.7 MHz, la vitesse de rotation de l'échantillon de 200KHz avec rotors de 3.2 mm de diamètre, le nombre d'acquisition de 512 scans avec un temps de recyclage de 3 s. Les résultats sont référencés par rapport à $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Le solide BW12 Ni S seul ne présente qu'une raie symétrique à 2.4 ppm qui pourrait être attribuée à un environnement symétrique de type BO_4 du bore dans l'hétéropolyanion. Cela est en accord avec la préservation de l'HPA mise en évidence par spectroscopie Raman. Les autres spectres présentent deux types de signaux larges, mal résolus et dissymétriques vers 1.4 et 16.3 ppm. Le signal vers 16.3 ppm pourrait, par comparaison aux borosilicates ou aux boroaluminosilicates [27, 28], être attribué à des espèces de type $\text{B}(\text{OH})_3$ dispersées sur l'alumine. Le signal à 1.4 ppm pourrait être dû à un atome de bore en environnement tétraédrique en substitution des atomes d'aluminium du support. Dans tous les cas le

déplacement de déplacement chimique dû au signal BO_4 par rapport à la valeur attendue (de -0.4 à + 0.4 ppm) traduit l'effet paramagnétique du Ni^{2+} (déblindage). Cet effet, plus important, pour BW12 Ni S pourrait indiquer une plus grande proximité de nickel pour le polyanion.

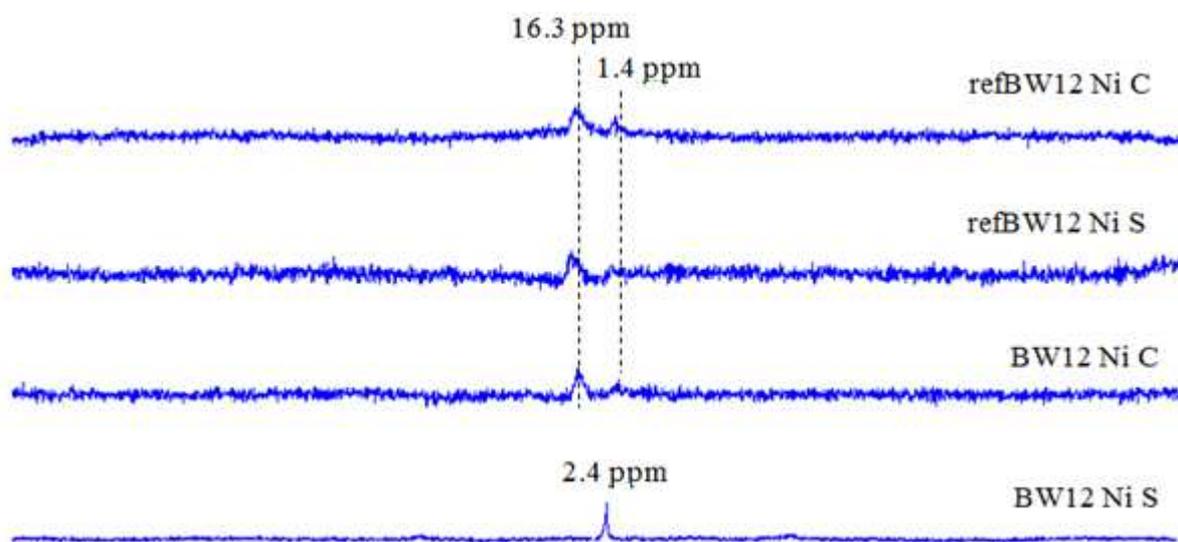


Figure 21. Spectres ^{11}B du catalyseur BW12 Ni et sa référence à l'état séché et calciné.

4.3.4. TPD de l'ammoniac

L'acidité des catalyseurs BW12 Ni S, BW12 Ni C ainsi que celle du catalyseur de référence et du support a été caractérisée par la désorption, en température programmée, d'ammoniac (TDP NH_3). L'analyse est expliquée dans l'Annexe 2. Les profils TPD présentés sur la Figure 22 sont divisés en domaines qui devraient correspondre à une force d'absorption différente sur les sites acides. Cependant, pour le catalyseur BW12 Ni S où le bore est sous forme d'hétéropolyanion, une consommation d'ammoniac excessive conduisant aux espèces $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}(\text{NH}_4)_8$ voire aux espèces paratungstate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}(\text{NH}_4)_{10}$ peut contribuer à l'apparition d'un signal important qui masque la présence des sites acides (Fig. 22a). Une réaction entre l'ammoniac et l'acide silicotungstique au cours d'une étude par thermocalorimétrie a été rapporté par Lefebvre et al. [29] confirmant notre raisonnement. Nous allons alors uniquement comparer les profils enregistrés pour le support et les catalyseurs NiW et BW12 Ni C (Fig. 22b-d). Certains auteurs proposent l'attribution des températures de désorption à la force acide [30-33]. Premièrement, jusqu'à 100-150°C la sorption physique de l'ammoniac est observée [31, 34]. Ensuite, plus la température augmente, plus la désorption est difficile et la liaison forte. Le site acide est alors plus fort

[31, 32]. Comme proposé [30, 33], la désorption jusqu'à 300°C correspondrait à des sites faibles, jusqu'à 450°C à des sites moyens, jusqu'à 560°C à des sites forts et au-delà de 560°C à des sites très forts. La TPD de l'ammoniac permet en principe de déterminer la force des sites acides, mais ne permet pas de différencier le type d'acidité (Brønsted ou Lewis) [30, 31, 34]. Cependant, certains auteurs [35, 36] indiquent que les centres de type Brønsted sont absents à des températures élevées comme suite à leur déshydratation. Ainsi, à ces températures, seuls les sites de type Lewis seraient présents. D'après la Figure 22b-d, la calcination (à 450°C) homogénéiserait les échantillons. Cela est en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique qui a montré la présence de la phase polytungstate vers 410°C pour le métatungstate d'ammonium (le précurseur du tungstène sur le catalyseur NiW) et l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ (le précurseur de la phase active sur le catalyseur BW12 Ni C). L'influence de la présence de l'oxyde B_2O_3 formé après la décomposition de l'HPA ne serait alors pas évaluée par cette analyse. Les catalyseurs NiW et BW12 Ni C posséderaient moins de sites moyens et forts et un peu plus de sites acides faibles que le support aluminique non imprégné.

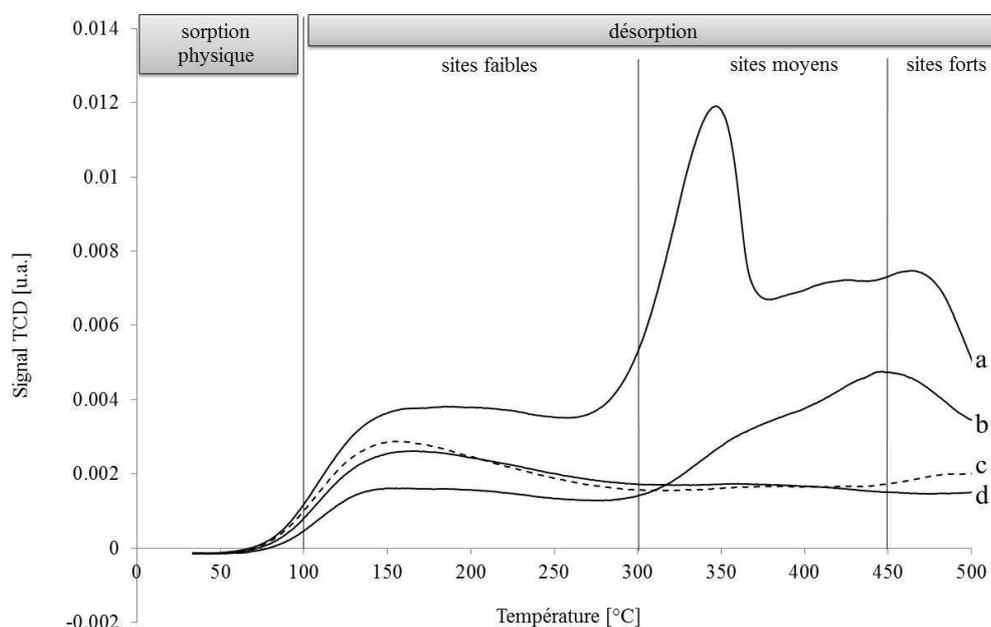


Figure 22. Profils TPD de l'ammoniac des catalyseurs : (a) BW12 Ni S (b) Al₂O₃ (c) NiW (d) BW12 Ni C.

Une analyse plus détaillée peut être faite à l'aide de la Figure 23 qui présente des résultats obtenus en spectroscopie de masse lors de l'analyse TPD et du Tableau 12 qui reprend les concentrations de NH_3 sur les catalyseurs étudiés. L'examen des courbes permet de constater

que le catalyseur BW12 Ni S possède l'acidité la plus élevée. Son spectre, avec une largeur à mi-hauteur élevée, présente une allure différente des trois autres solides. De nouveau, cela pourrait être dû à une décomposition de l'HPA par réaction avec l'ammoniac. La quantité d'ammoniac desorbée sur ce solide est de 64 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. Cette quantité est légèrement inférieure pour les autres solides – 57 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ pour le catalyseur BW12 Ni C, et 48 et 39 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ respectivement pour le catalyseur NiW et le support aluminique. La comparaison des catalyseurs NiW et BW12 Ni C montre une acidité légèrement supérieure pour le solide BW12 Ni C qui pourrait être due à la présence de l'oxyde B_2O_3 à l'origine des sites acides de type Brønsted.

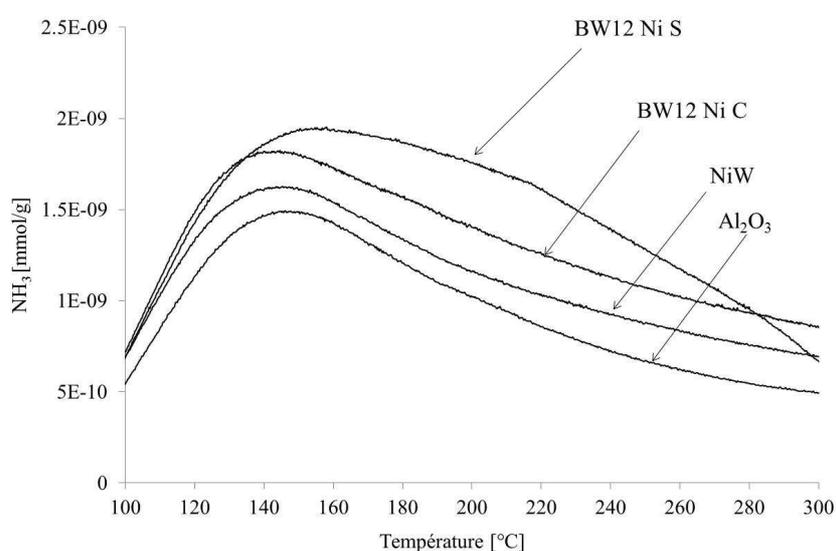


Figure 23. Courbes TPD.

Tableau 12. Acidité des catalyseurs [$\text{NH}_3 \mu\text{mol/g}$].

Catalyseur	NH_3 [$\mu\text{mol/g}$]
Al_2O_3	39
NiW	48
BW12 Ni S	64
BW12 Ni C	57

4.4. Test catalytique

Les performances catalytiques des solides à base de bore sont évaluées en hydrogénation du toluène en présence de soufre et en isomérisation du cyclohexane. Des catalyseurs

sélectionnés ont aussi été testés en hydrogénation du toluène en présence d'aniline, utilisée pour empoisonner les sites acides et permettant d'évaluer uniquement la fonction hydrogénante. Les conditions du test sont résumées dans l'Annexe 2.

4.4.1. Hydrogénation du toluène en présence de soufre

La Figure 24 présente les résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs BW12 et leurs catalyseurs de référence. Les catalyseurs sont également comparés avec les catalyseurs de référence W et NiW ne contenant pas de bore. La vitesse d'hydrogénation est exprimée en molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure.

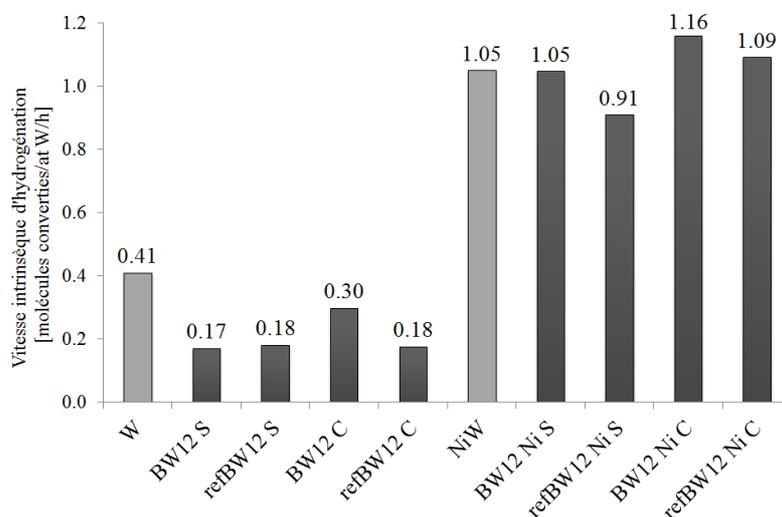


Figure 24. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs BW12 et leurs références.

On observe deux groupes de solides. Le premier groupe correspond aux catalyseurs non promus avec des vitesses d'hydrogénation intrinsèques faibles et comprises entre 0.17 et 0.41 molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure. Le catalyseur W sans bore donne la meilleure vitesse intrinsèque de 0.41 molécules converties par atome de tungstène par heure et les catalyseurs contenant le bore donnent des valeurs comprises entre 0.17 et 0.30. Cette différence entre les catalyseurs W et BW peut indiquer une influence du bore. Comme présenté dans le chapitre 1, le bore peut interagir, en formant des sites acides de type Brønsted, avec le support aluminique. Cette interaction pourrait influencer la dispersion ce qui cause une moins bonne sulfuration du tungstène et des vitesses hydrogénantes plus faibles.

Notons cependant que le catalyseur BW12 C préparé par la voie HPA présente la vitesse d'hydrogénation de 0.30 la plus proche de celle du catalyseur W.

Le catalyseur BW12 C présente une vitesse d'hydrogénation identique et la plus élevée de la série, en particulier supérieure à celle du catalyseur de référence refBW12 C. Les solides séchés ont des vitesses de conversion du toluène similaires et plus faibles (0.17 molécule de toluène converties par atome de tungstène par heure). L'ajout de bore s'avère donc légèrement négatif sur les performances catalytiques des catalyseurs non-promus.

Le deuxième groupe rassemble les catalyseurs promus nettement plus actifs que les catalyseurs non-promus, avec des conversions comprises entre 0.96 et 1.16 molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure. Le solide le plus actif est à nouveau le catalyseur calciné où le bore est introduit via l'HPA.

L'activité hydrogénante des catalyseurs en présence de bore est donc globalement peu modifiée.

La Figure 25 présente la comparaison des résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour des catalyseurs préparés à partir des acides $[B_3W_{39}O_{132}]^{21-}$. Les catalyseurs sont comparés avec les catalyseurs de référence W et NiW.

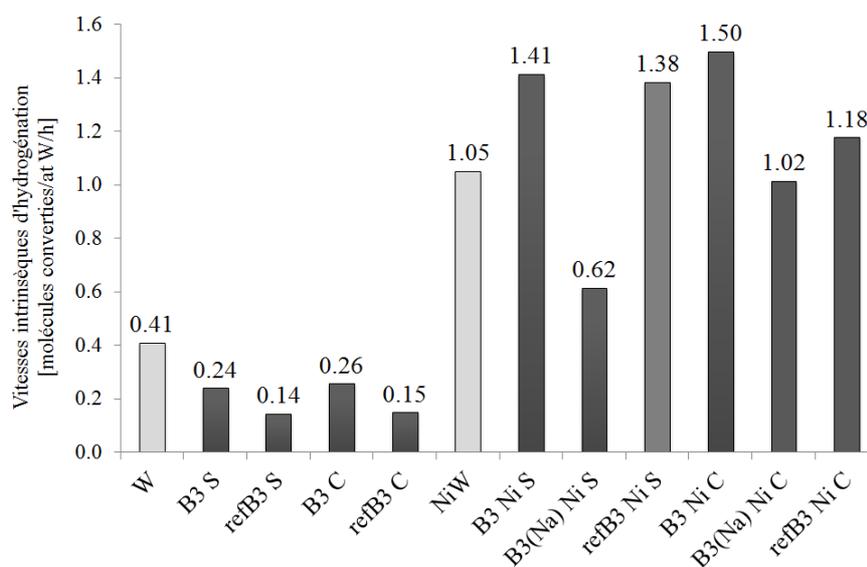


Figure 25. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs B3, B3(Na) et leurs références.

Le groupe des catalyseurs non promus présente à nouveau de faibles conversions entre 0.14 et 0.41 molécules du toluène converties par atome de tungstène par heure, du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs BW précédents. L'effet de promotion du nickel est nettement observé, dans une gamme de valeurs de conversion plus hétérogène que sur les catalyseurs promus BW12 Ni, entre 0.62 et 1.50 molécules du toluène converties par atome de tungstène par heure.

Les solides les moins actifs sont ceux contenant du sodium, en accord avec l'effet délétère des ions alcalins mis en évidence dans les chapitres précédents. Cependant, la teneur relative en sodium s'avère plus faible que dans les catalyseurs NbW et SiW expliquant des valeurs de conversion supérieures à celles de ces derniers.

La présence de bore est cette fois plutôt favorable à l'activité hydrogénante, en particulier lorsque l'HPA est utilisé comme précurseur, avec une conversion de 1.50 molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure contre 1.18 molécules du toluène converties par atome de tungstène par heure sur le catalyseur de référence refB3 Ni C contenant du bore et 1.05 molécules du toluène converties par atome de tungstène par heure sur le catalyseur NiW sans bore. L'évaluation des conversions obtenues en hydrodésulfuration des molécules réfractaires, comme le 4,6-DMDBT, pourrait nous fournir des informations sur le rôle de l'acidité et de la proximité des deux types de sites actifs lorsqu'un précurseur HPA ou un précurseur conventionnel sont utilisés. Nous pourrions également évaluer le rôle du bore et des sites actifs qui permettraient une isomérisation de la molécule réfractaire et ainsi éventuellement faciliter son hydrodésulfuration. Par ailleurs, une étude de caractérisation des catalyseurs BW12, B3 et leurs références sous leur forme sulfure s'impose afin de comprendre le rôle de chacune des espèces mises en jeu.

4.4.2. Hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline

Ce test a été effectué pour les catalyseurs BW12 et leurs références sans (NiW) et avec le bore (refBW12). Les résultats obtenus ont été confrontés aux résultats obtenus en hydrogénation du toluène sans aniline (Fig. 26).

De façon générale, l'activité des catalyseurs est moins élevée en hydrogénation du toluène en présence d'aniline, que le solide contienne des sites acides ou non, en raison de l'inhibition par l'ammoniac libéré au cours de la décomposition de l'aniline et qui s'adsorbe aussi sur les

sites hydro-déshydrogénants. Cependant, les tendances observées en test sans aniline sont conservées en test avec aniline. Les catalyseurs promus sont plus performants que les catalyseurs non-promus. Les Figures 27 et 28 présentent la vitesse d'hydrogénation dans le test sans aniline en fonction de la vitesse d'hydrogénation dans le test avec aniline. Les catalyseurs préparés à partir d'HPA montrent une vitesse d'hydrogénation plus élevée par rapport aux catalyseurs de référence BW. Le catalyseur BW12 Ni C le plus performant en test sans aniline, l'est toujours en test avec aniline et est plus actif que le catalyseur de référence NiW, confirmant l'intérêt de l'utilisation de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$ comme précurseur de la phase active.

Néanmoins, alors que les catalyseurs non-promus ont une activité de 10 à 30 fois moins élevée en test avec aniline, cet écart est moins important pour les catalyseurs promus et varie de 2 à 5. Nous pouvons envisager deux hypothèses. D'un côté, cette différence entre les catalyseurs non-promus et promus pourrait être liée à une acidité différente des deux types de catalyseurs, les catalyseurs plus acides étant plus inhibés par l'aniline. Les catalyseurs non-promus seraient plus acides que les catalyseurs promus. Dans la série des catalyseurs promus, BW12 Ni S présente le rapport de conversions avec et sans aniline le plus élevé (x5) ce qui laisse présager son caractère plus acide. De l'autre côté, il est possible que les sites NiWS formés sur les catalyseurs promus soient moins inhibés par l'aniline (ou l'ammoniac) que les sulfures de tungstène WS_2 présents à la surface de catalyseurs non-promus. Ainsi lorsqu'un composé azoté est adsorbé sur les sites WS_2 , le toluène aurait moins de possibilité pour s'y adsorber.

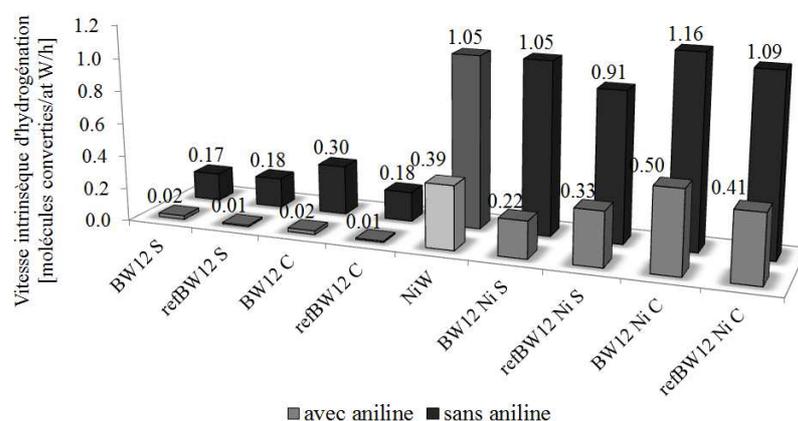


Figure 26. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] sans (noir) et avec aniline (gris) des catalyseurs BW12 et leurs références.

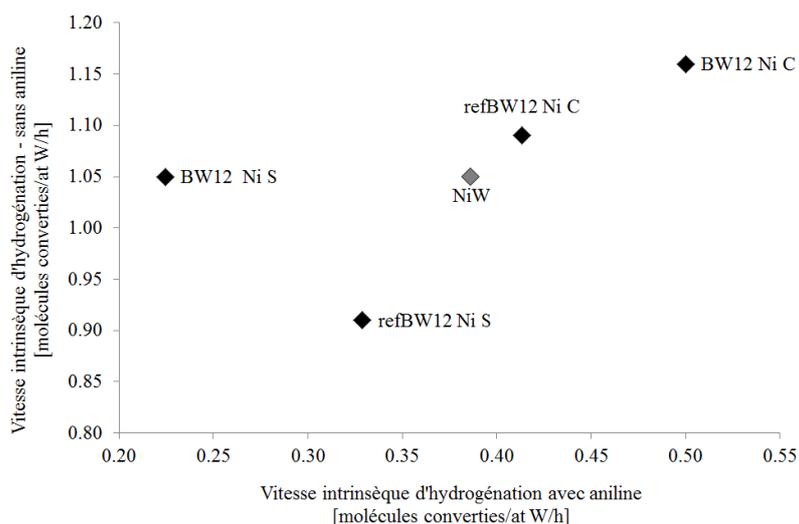


Figure 27. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène sans aniline vs. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène en présence d'aniline [molécules converties/at W/h] des catalyseurs promus.

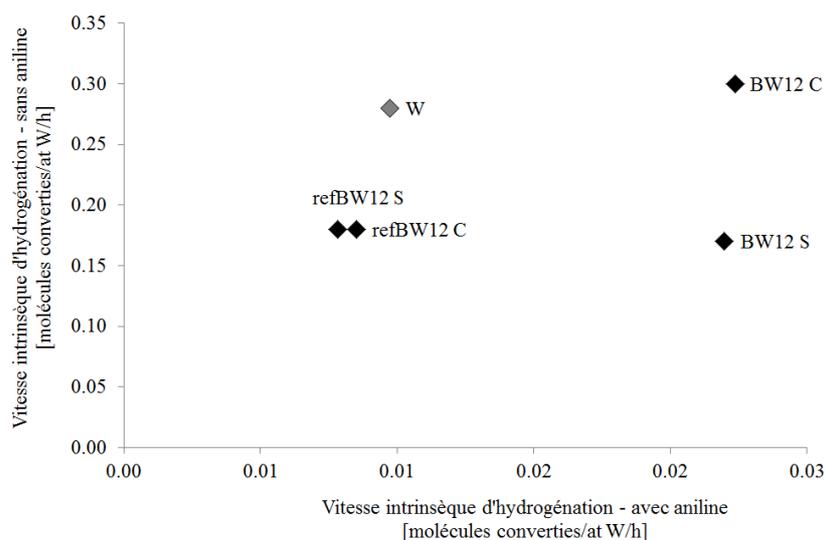


Figure 28. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène sans aniline vs. Vitesses intrinsèques d'hydrogénation du toluène en présence d'aniline [molécules converties/at W/h] des catalyseurs non-promus.

4.4.3. Isomérisation du cyclohexane

Une comparaison de l'activité isomérisante (en % de conversion à iso-volume des catalyseurs – 0.45 mL testés) des catalyseurs BW12 est présentée sur la Figure 29.

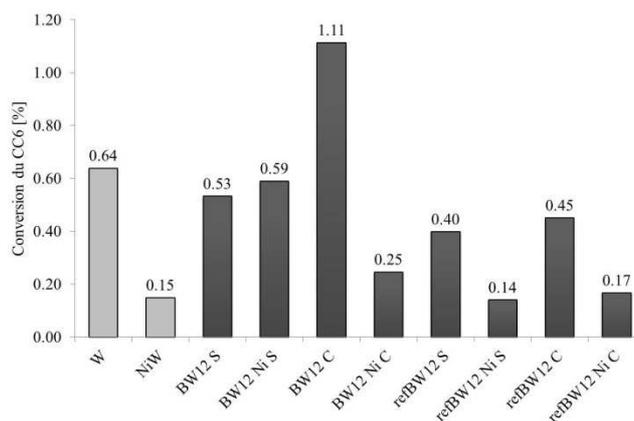


Figure 29. Comparaison des résultats catalytiques en isomérisation du cyclohexane [%] des catalyseurs BW12 et leurs références.

D'une manière globale, les catalyseurs non promus (conversion de 0.40 à 1.11 %) apparaissent cette fois plus efficaces que les catalyseurs promus (conversion de 0.14 à 0.59 %). Pour les catalyseurs non promus, de façon inattendue, l'introduction de bore (0.4 % en B_2O_3) diminue légèrement l'activité isomérisante sauf pour le catalyseur à l'état calciné préparé par la voie HPA. Ce catalyseur BW12 C est le seul dont l'activité est supérieure à celle du catalyseur de référence W avec 1.11% de conversion contre 0.64 %.

La présence de nickel dans ce type de catalyseur diminue l'activité entre 0.14 et 0.25 % sauf dans le cas du catalyseur préparé à partir d'HPA à l'état séché qui conserve la même activité après introduction de nickel (0.53 et 0.59 %). Ce solide promu se retrouve donc le meilleur de sa série mettant en évidence son caractère plus acide. Cette observation est en bon accord avec les résultats catalytiques en hydrogénation en présence d'aniline.

La comparaison des catalyseurs contenant le bore, préparés par la voie HPA et avec des précurseurs conventionnels indique nettement l'intérêt d'utilisation de l'acide $H_5[BW_{12}O_{40}]$. Par ailleurs, si on établit une corrélation entre la vitesse intrinsèque d'hydrogénation et la conversion isomérisante (Fig. 30), on note que le catalyseur BW12 Ni S permet d'obtenir la vitesse d'hydrogénation du catalyseur NiW et en même temps donne une meilleure conversion isomérisante que ce dernier. Le catalyseur BW12 Ni C permet d'obtenir simultanément de meilleures performances hydrogénante et isomérisante que celles du catalyseur NiW.

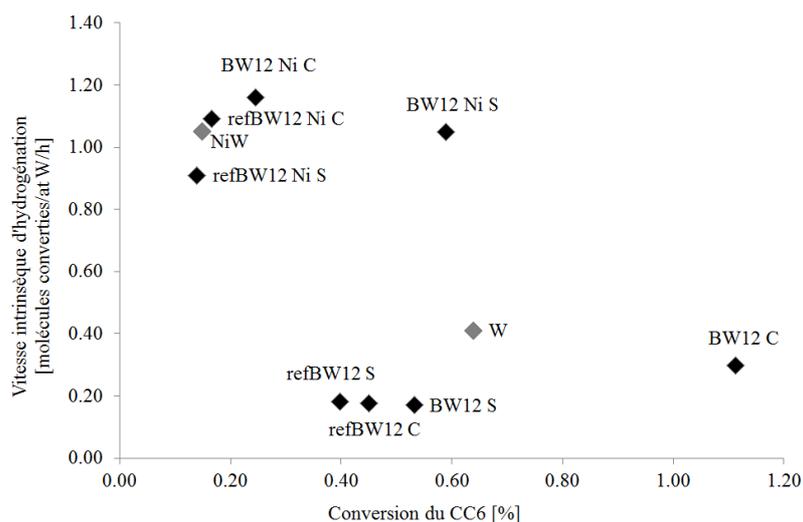


Figure 30. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] en fonction de la conversion isomérisante [%] des catalyseurs BW12.

Les catalyseurs B3 et B3(Na) ont également été testés en isomérisation du cyclohexane (Fig. 31).

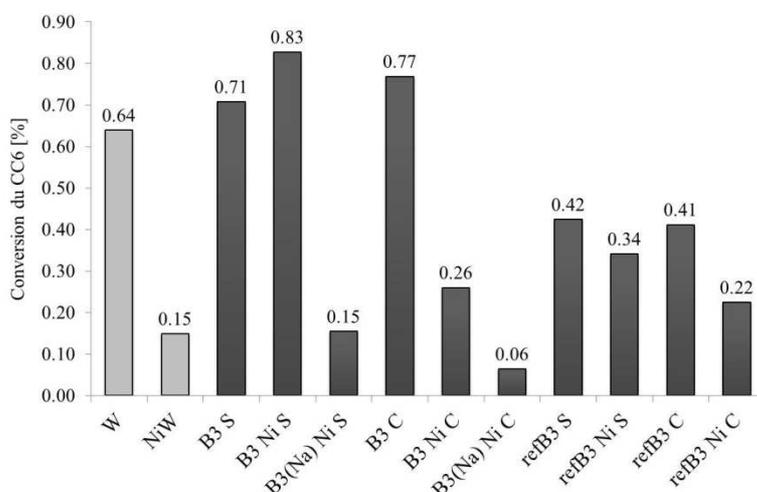


Figure 31. Comparaison des résultats catalytiques en isomérisation du cyclohexane [%] des catalyseurs B3, B3(Na) et leurs références.

Le comportement observé est d'une manière générale similaire à celui des catalyseurs BW12. Le meilleur catalyseur de la série des catalyseurs non promus est également celui préparé à partir d'HPA et calciné avec une conversion de 0.83 %. De nouveau, nous observons un effet négatif de l'introduction du nickel sauf pour B3 Ni S qui est également le meilleur catalyseur de la série des promus avec une conversion de 0.83 %.

Nous observons une diminution de l'activité des catalyseurs B3 lorsque le sodium est présent, menant aux conversions les plus faibles (0.06 et 0.15 %). La diminution de l'activité est en accord avec nos observations sur les systèmes NbW et Si(Nb)W11 ainsi qu'avec la littérature [37, 38].

Le rôle de la présence du bore est difficile à appréhender en raison de la diversité des résultats obtenus. Néanmoins, la présence du bore est favorable quand il est introduit via le précurseur hétéropolyanionique. Tous les catalyseurs contenant du bore introduit via HPA, et ne contenant pas de sodium, permettent d'obtenir des conversions isomérisantes plus élevées que celles des catalyseurs de référence sans bore. Par ailleurs, une comparaison des performances des catalyseurs HPA et de référence contenant le bore indique clairement l'intérêt d'utiliser l'acide $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ comme précurseur.

Une corrélation entre la vitesse intrinsèque d'hydrogénation et la conversion isomérisante (Fig. 32) montre clairement que les catalyseurs B3 à l'état séché et calciné et les références permettent d'obtenir de meilleures performances que celles du catalyseur NiW. Il semble que le catalyseur B3 Ni S soit particulièrement attractif.

Il serait intéressant d'élargir l'étude par TPD de NH_3 sur ce groupe de catalyseurs afin d'évaluer leurs propriétés acides et d'utiliser également d'autres moyens de mesure d'acidité comme l'adsorption de molécules sondes (comme les phosphines).

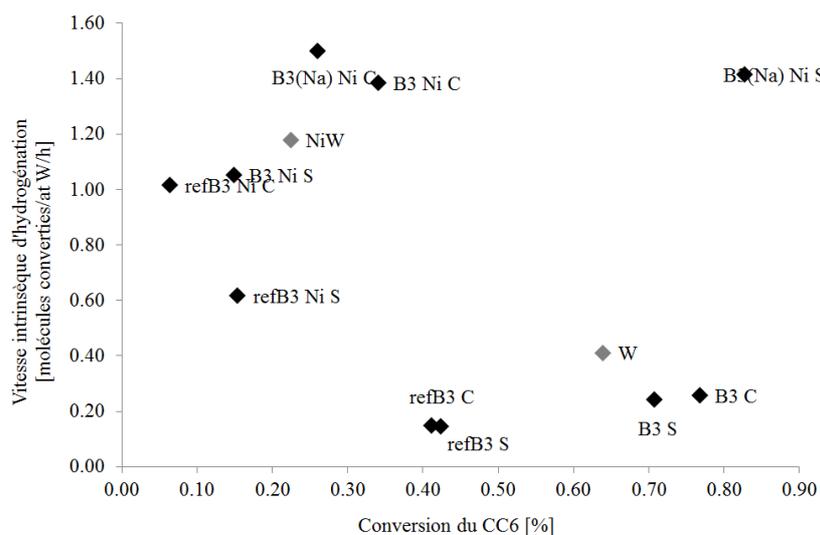


Figure 32. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] en fonction de la conversion isomérisante [%] des catalyseurs B3 et B3(Na).

5. Conclusions du Chapitre 4

Les sels de potassium et tetrabutylammonium des tungstoborates ainsi que les acides $H_5[BW_{12}O_{40}]$, $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ et $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ ont été synthétisés. Les spectres Raman et Infra-Rouge et leur comparaison avec les valeurs de référence ont permis de conclure à **la formation des composés voulus et à la maîtrise des synthèses**.

Les synthèses des sels de baryum et de nickel ont été tentées mais la caractérisation par spectroscopies Raman et Infra-Rouge ou par analyse élémentaire n'a pas validé la formation des composés voulus.

L'analyse ATD et ATG a mis en évidence une faible stabilité thermique des tungstoborates. L'analyse élémentaire a montré une stœchiométrie des composés proches de celles attendues et a également révélé des traces de sodium dans les sels de potassium et la présence du sodium dans un des deux acides $[B_3W_{39}O_{132}]^{21-}$. Compte tenu de l'effet délétère des éléments alcalins et de la solubilité des composés, les acides $H_5[BW_{12}O_{40}]$ et $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ ont été utilisés comme **précurseurs de la phase active**. L'acide $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ a été également employé comme référence afin de comparer les performances du même catalyseur sans et avec sodium. Les catalyseurs HPA ont été comparés également avec les catalyseurs de référence, sans bore (W et NiW) et avec le bore, préparés à partir des solutions d'imprégnation conventionnelles (MTA, acide borique). La caractérisation à l'état oxyde a mis en évidence **la préservation des espèces hétéropolyanioniques après imprégnation et séchage et la destruction de la structure après calcination**. La Microsonde de Castaing a montré **une dispersion du tungstène plus homogène sur le catalyseur HPA que sur la référence**. L'analyse par RMN ^{11}B n'a pas permis de quantifier les espèces du fait de la faible teneur en B. La TPD de l'ammoniac a indiqué l'acidité la plus élevée pour le solide BW12 Ni S.

Tous les catalyseurs ont été testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre, en isomérisation du cyclohexane et les catalyseurs sélectionnés (BW12 et leurs références) et les catalyseurs sélectionnés en hydrogénation du toluène en présence de soufre et d'aniline. Les vitesses intrinsèques d'hydrogénation des catalyseurs BW12 sont analogues à celles obtenues pour les catalyseurs de référence sans bore, le rôle du bore ne se manifeste pas clairement. Au contraire, les catalyseurs B3, en particulier ceux préparés par la voie HPA, permettent d'obtenir des vitesses intrinsèques d'hydrogénation plus élevées que les catalyseurs sans bore,

et montrent ainsi le rôle favorable du bore sur ce type de solides. Le test d'hydrogénation du toluène en présence d'aniline, montre que les catalyseurs non-promus sont plus acides que les catalyseurs promus, car plus inhibés par la présence d'aniline. Les conversions isomérisantes les plus élevées des catalyseurs contenant du bore, en particulier préparés par la voie HPA, indiquent nettement *l'intérêt de l'utilisation des catalyseurs non seulement contenant le bore mais aussi issus de la préparation par la voie HPA*. Par ailleurs, la comparaison des catalyseurs préparés à partir d'acides $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ et $H_{10}Na_{11}[B_3W_{39}O_{132}]$ a confirmé *le rôle néfaste des éléments alcalins* sur les performances catalytiques mis en évidence dans les chapitres précédents. Le sodium vient s'adsorber sur les sites actifs en les désactivant.

L'étude des catalyseurs bore-tungstène permet de sélectionner des bons candidats pour le test d'HDS des molécules réfractaires, qui permettrait de tester le concept d'une meilleure activité catalytique en présence de l'acidité. Pour ce test nous proposons d'utiliser plus particulièrement les solides : *BW12 Ni C, B3 Ni S, B3 Ni C, refB3 Ni S, refB3 Ni C*.

Références bibliographiques du Chapitre 4

1. Pope M.T., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. 1983: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo
2. Tézé A., Michelon M., Hervé G., *Syntheses and structures of the tungstoborate anions*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(4): p. 505-509.
3. Maksimovskaya R.I., Maksimow G.M., *Borotungstate polyoxometalates: multinuclear NMR structural characterization and conversions in solutions*. Inorganic Chemistry, 2011. **50**(11): p. 4725-4731.
4. Leclerc-Laronze N., Marrot J., Hervé G., Thouvenot R., Cadot E., *The heteropolytungstate core $\{BW_{13}O_{46}\}^{11-}$ derived as monomer, dimer, and trimer*. Chemistry – A European Journal, 2007. **13**(25): p. 7234-7245.
5. Leclerc-Laronze N., Marrot J., Thouvenot R., Cadot E., *Structural link between giant molybdenum oxide based ions and derived Keggin structure: modular assemblies based on the $[BW_{11}O_{39}]^{9-}$ ion and pentagonal $\{M'M_5\}$ units ($M'=W$; $M=Mo,W$)*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(27): p. 4986-4989.
6. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-216.
7. Souchay P., *Contribution à l'étude des hétéropolyacides tungstiques (VI); Conditions de dégradation ou de formation des borotungstates*. Ann. Chim., 1945. **20**: p. 96-111.
8. Zhao W., Zhang Y., Ma B., Ding Y., Qiu W., *Oxidation of alcohols with hydrogen peroxide in water catalyzed by recyclable keggins-type tungstoborate catalyst*. Catalysis Communications, 2010. **11**(6): p. 527-531.
9. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Dabbabi M., *Etude de la structure des niobotungstates $Nb_nW_{6-n}O_{19}^{(2+n)-}$ au moyen des spectres de vibration*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1977. **33**(2): p. 143-153.
10. Fournier M., Thouvenot R., Rocchiccioli-Deltcheff C., *Catalysis by polyoxometalates; Part I - Supported polyoxoanions of the Keggin structure: spectroscopic study (IR, Raman, UV) of solutions used for impregnation* J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1991. **87** (2): p. 349-356.
11. Balázs C., Farkas-Jahnke M., Kotsis I., Petrás L., Pfeifer J., *The observation of cubic tungsten trioxide at high-temperature dehydration of tungstic acid hydrate*. Solid State Ionics, 2001. **141–142**(0): p. 411-416.
12. Nogueira H.I.S., Cavaleiro A.M.V., Rocha J., Trindade T., Pedrisa de Jesus J.D., *Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(4-5): p. 683-693.
13. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Franck R., *Spectres IR et Raman d'hétéropolyanions $\alpha - XM_{12}O_{40}^{n-}$ de structure de type Keggin ($X = BIII, SiIV, GeIV, PV, AsV$ et $M = WVI$ et $MoVI$)*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1976. **32**(3): p. 587-597.
14. Klein D., Ann. Chim. Phys. , 1883(28): p. 350.
15. Copaux H., Ann. Chim. Phys. , 1909. **17**: p. 217.

16. Marashi M.S., Khaki J.V., Zebarjad S.M., *Comparing thermal and mechanochemical decomposition of ammonium paratungstate (APT)*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **30**(1): p. 177-179.
17. Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Hervé G., Launay S., *Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14H_2O$ ($M=Mo, W; x=0-1$)*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(9): p. 971-978.
18. Ben Tayeb K., *Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Interet de l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques*. 2009, thèse UST Lille: Lille.
19. Rashkin J.A., Pierron E.D., Parker D.L., *Thermal and in situ x-ray studies of some heteropoly compounds: $H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 10H_2O$, $(NH_4)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, $Na_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot 2H_2O$, and $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$* . The Journal of Physical Chemistry, 1967. **71**(5): p. 1265-1270.
20. Martin C., Lamonier C., Fournier M., Mentré O., Harlé V., Guillaume D., Payen E., *Evidence and characterization of a new decamolybdocobaltate cobalt salt: an efficient precursor for hydrotreatment catalyst preparation*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(17): p. 4438-4448.
21. Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D., *Use of the cobalt salt of the heteropolyanion $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2* . Catalysis Today, 2008. **130**(1): p. 41-49.
22. Lamonier C., Martin C., Mazurelle J., Harlé V., Guillaume D., Payen E., *Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 548-556.
23. Gabrusenoks J., Veispals A., von Czarnowski A., Meiwes-Broerb K.-H., *Infrared and Raman spectroscopy of WO_3 and $CdWO_4$* . Electrochimica Acta, 2001. **46**(13-14): p. 2229-2231.
24. Pyper O., Kaschner A., Thomsen C., *In situ Raman spectroscopy of the electrochemical reduction of WO_3 thin films in various electrolytes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002. **71**(4): p. 511-522.
25. Ouafi D., Maugé F., Lavalley J.-C., Payen E., Kasztelan S., Houari M., Grimblot J., Bonnelle J.-P., *Nature and structure of tungsten surface species present on NiO- WO_3/Al_2O_3 hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 1988. **4**(1): p. 23-37.
26. Montagne L., Delevoye L., *Récents développements en RMN des solides appliqués à la caractérisation structurale des matériaux vitreux : Résonance magnétique nucléaire*. Spectra Analyse, 2005. **242**: p. 26-30.
27. Kim Y., Kirkpatrick R.J., *^{11}B NMR investigation of boron interaction with mineral surfaces: Results for boehmite, silica gel and illite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. **70**(13): p. 3231-3238.
28. Yamashita H., Inoue K., Nakajin T., Inoue H., Maekawa T., *Nuclear magnetic resonance studies of $0.139MO$ (or M'_2O) $0.673 SiO_2$ $(0.188-x)Al_2O_3 \cdot xB_2O_3$ ($M=Mg, Ca, Sr$ and Ba , $M'=Na$ and K) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **331**(1-3): p. 128-136.

29. Lefebvre F., Liu-Cai F.-X., Auroux A., *Microcalorimetric Study of the Acidity of Tungstic Heteropolyanions*. J. Mater. Chem., 1994. **4**: p. 125-131
30. Lónyi F., Valyon J., *On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **47**(2-3): p. 293-301.
31. Bardin B.B., Bordawekar S.V., Neurock M., Davis R.J., *Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(52): p. 10817-10825.
32. Rodríguez-González L., Hermes F., Bertmer M., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Simon U., *The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy*. Applied Catalysis A: General, 2007. **328**(2): p. 174-182.
33. Jing F., Katryniok B., Bordes-Richard E., Paul S., *Improvement of the catalytic performance of supported (NH₄)₃HPMo₁₁VO₄₀ catalysts in isobutane selective oxidation*. Catalysis Today, sous presse.
34. Skrzynska E., *Study of vanadium oxide catalysts activity in the reaction of isobutane dehydrogenation to isobutene in the presence of carbon dioxide*. 2007, thèse de doctorat, University of Technology of Cracow, Poland: Cracow.
35. Burns A.E., Royle M., Martin S.W., *Infrared spectroscopy of AgI doped Ag₂S+B₂S₃ fast ion conducting thioborate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **262**(1-3): p. 252-257.
36. Cho J., Martin S.W., Meyer B., Kim K.-H., Torgeson D.R., *Static ¹¹B NMR studies of the short range order in alkali metal modified B₂S₃ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 205-214.
37. La Parola V., Deganello G., Venezia A.M., *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*. Applied Catalysis A: General, 2004. **260**(2): p. 237-247.
38. Gruia A., *Hydrotreating Handbook of Petroleum Processing*, in *Handbook of Petroleum Processing*, D.S.J.S. Jones and P.R. Pujadó, Editors. 2006, Springer Netherlands. p. 321-354.

Chapitre 5

Comparaison des systèmes NBW, Si(Nb)W et BW

Chapitre 5 : Comparaison des systèmes NbW, Si(Nb)W et BW

1. Activité hydrogénante	257
1.1. Les systèmes chargés à 8% en WO ₃	257
1.2. Les systèmes avec la densité surfacique de 1.7 atW/nm ² (environ 15% en WO ₃)	261
1.3. Activité hydrogénante – conclusion	263
2. Activité isomérisante	264
3. Activité hydrogénante et isomérisante : conclusion	268
4. Caractérisation de l'acidité des catalyseurs	268
4.1. TPD de NH ₃	269
4.2. Fonction de Hammett	270
4.3. Conversion de l'isopropanol	272
4.4. Conclusion sur les mesures d'acidité	273
5. Conclusions du Chapitre 5	274
Références bibliographiques du Chapitre 5	276

Ce dernier chapitre a pour objet la comparaison des trois systèmes catalytiques à base de niobium, de silicium et de bore étudiés respectivement dans les chapitres 2, 3 et 4 de ce manuscrit. Les performances catalytiques en hydrogénation sont tout d'abord discutées parallèlement sur les trois systèmes. Les catalyseurs aux propriétés hydrogénantes intéressantes, choisis dans les trois systèmes, sont ensuite examinés du point de vue de leur conversion isomérisante. Cette étude a donc pour but la sélection de systèmes catalytiques hydrogénants et isomérisants qui pourraient s'avérer très actifs dans l'hydrotraitement de charges lourdes de type distillats sous vide, et qui seraient donc tout à fait adaptées au prétraitement des procédés de conversion FCC et HCK.

Ce chapitre est complété par des caractérisations de l'acidité générée par le niobium, le silicium ou le bore, sur la base d'une étude de TPD d'ammoniac, de mesures de la fonction de Hammett et de mesures de conversion de l'isopropanol qui est une réaction test pour la mesure des propriétés acides, à l'état oxyde et à l'état sulfure.

1. Activité hydrogénante

Lors des tests d'hydrogénation du toluène en présence de soufre, des systèmes avec des teneurs en WO_3 variées ont été étudiés. Dans cette partie, nous allons nous focaliser, en premier temps sur la comparaison des vitesses hydrogénantes obtenues pour des catalyseurs chargés à 8% en WO_3 donc des catalyseurs représentant les systèmes NbW, Si(Nb)W et SiW12. Dans un deuxième temps, nous comparerons les catalyseurs BW, SiW12 et refNb3W3 à iso-densité avoisinant 1.7 atome de tungstène par nm^2 , c'est à dire chargés à environ 15 % WO_3 .

1.1. Les systèmes chargés à 8% en WO_3

La Figure 1 permet de comparer les performances hydrogénantes des catalyseurs non-promus chargés à 8% en WO_3 . Le système contenant du bore n'y apparaît donc pas. Le système W supporté (préparé à partir du métatungstate d'ammonium) y a été ajouté. Les vitesses intrinsèques d'hydrogénation obtenues pour les catalyseurs non-promus sont quasiment nulles pour les catalyseurs préparés à partir d'hétéropolyanions et qui contiennent des alcalins en grandes quantités, aussi bien pour les systèmes à base de niobium, Nb3W3 et Nb4W2, que pour les systèmes à base de silicium, SiW11 et Si(NbO2)W11. L'absence

d'activité de ces solides est en accord avec l'effet particulièrement nocif des alcalins qui a été mis en évidence dans les chapitres 2 et 3.

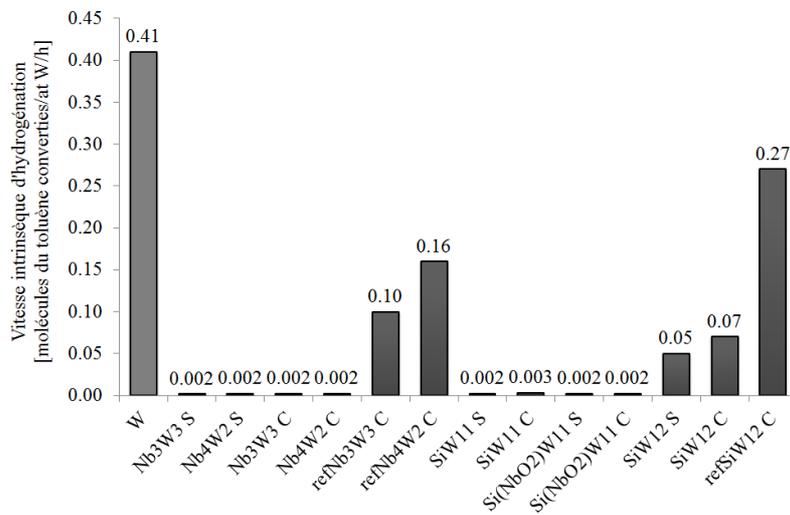


Figure 1. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs chargés à 8% en WO_3 .

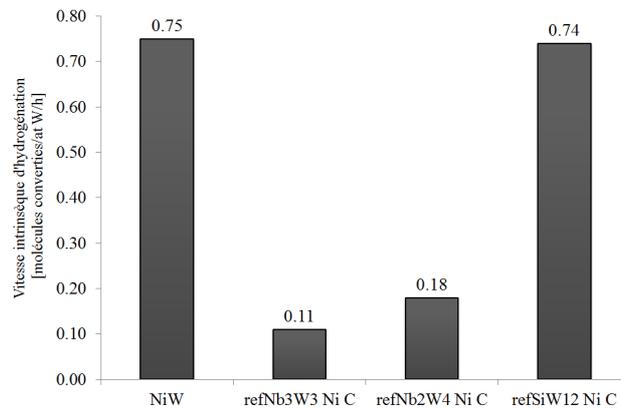


Figure 2. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs de référence chargés à 8% en WO_3 .

Tous les catalyseurs ne contenant pas d'alcalins sont en effet plus actifs. Parmi ceux-ci, les solides refNb3W3 et refNb4W2 apparaissent cependant moins actifs que le catalyseur W supporté. Cette baisse d'activité est attribuée à la moins bonne sulfuration du tungstène en présence de niobium (chapitre 2). La présence de silicium dans le catalyseur de référence (refSiW12) induit également une diminution de l'activité catalytique, dans une proportion moindre que celle observée pour les catalyseurs de référence à base de niobium. Néanmoins, les quantités de silicium et de niobium introduites dans les solides sont très différentes avec

des rapports Si/W et Nb/W de respectivement 1/12 et 3/3 (4/2). La baisse d'activité est encore plus marquée lorsque le silicium est introduit via l'HPA SiW₁₂. Pour ces systèmes non promus nous observons donc un effet négatif du silicium sur l'activité hydrogénante, que l'on ne peut observer que par comparaison au système W supporté. Ce rôle du silicium n'apparaît pas dans la littérature où les catalyseurs préparés à base d'HPA de type SiW₁₂O₄₀⁴⁻ ou SiW₁₁O₃₉⁸⁻ [1, 2] ou SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ [3, 4] sont toujours promus, respectivement par le nickel et le cobalt. Cet effet du silicium est masqué dans les systèmes contenant des alcalins et/ou du niobium qui provoquent eux-mêmes une diminution de l'activité.

Les vitesses d'hydrogénation des catalyseurs promus sont attendues plus importantes que les vitesses d'hydrogénation des catalyseurs non-promus en raison de l'effet promoteur du nickel basé sur la formation de la phase active NiWS lorsque le nickel vient se placer «en décoration» sur le pourtour des feuillets de sulfure de tungstène [5-8]. Sur la Figure 2 concernant les catalyseurs non HPA, cette augmentation est notable pour le solide refSiW₁₂ Ni C dont la vitesse passe de 0.27 à 0.74 molécules converties par atome de tungstène par heure. Une fois promu, ce catalyseur de référence contenant du silicium devient donc aussi efficace que le catalyseur NiW. Sur ce système promu chargé à 8% en WO₃, et contrairement au système non promu, la présence de silicium ne provoque pas une baisse d'activité. Ces effets contraires pourraient être liés à une modification de la surface du support en présence de silicium seul (catalyseurs non promus) ou de silicium et nickel (catalyseurs promus) influant alors la dispersion des espèces tungstates (et par conséquent sur la phase active de sulfure de tungstène). En effet, concernant la nature des espèces à base de tungstène, la spectroscopie Raman a montré qu'elle était similaire (de type polytungstate) pour les solides promus ou non. Seule la dispersion serait affectée et dans ce cas, nous supposons que les interactions de surface entre le support et le nickel pour le catalyseur promu sont susceptibles de perturber la surface du support alumine en interaction avec le silicium. Notons que cette différence devrait être également observée en activité isomérisante, ce qui est bien le cas comme l'ont montré les résultats du chapitre 3. Les solides non promus sont paraissent bien plus acides que les catalyseurs promus à 8% en WO₃.

Les catalyseurs de référence contenant du niobium ne voient pratiquement pas augmenter leur vitesse d'hydrogénation (0.10 et 0.16 molécules du toluène converties par atome de tungstène par heure contre 0.11 et 0.18 avec nickel respectivement) par l'ajout de nickel. La constance de ces valeurs pourrait s'expliquer par la très faible quantité de la phase NiWS formée aux

températures de sulfuration du test catalytique. En effet, les résultats du chapitre 2 ont montré qu'après sulfuration à 350°C, de faibles quantités de phases WS₂ (12%) et NiWS (19%) sont formées sur le catalyseur refNb3W3 Ni C étudié (de rapport Ni/W = 0.6) dont la vitesse de conversion est de 0.13 molécules de toluène converties par atome de tungstène par heure est donc pratiquement égale à celle du catalyseur refNb3W3 Ni C (0.11) reporté en Figure 2. La faible formation de la phase NiWS semble liée à la difficile sulfuration du W en raison de la présence de niobium, dont la teneur est relativement élevée dans nos catalyseurs puisque le rapport Nb/W est égal à 1 ou 2.

Les Figures 3 et 4 sont relatives aux catalyseurs promus préparés à partir d'HPA, la Figure 3 s'intéressant aux vitesses d'hydrogénation des catalyseurs séchés et la Figure 4 à celle des catalyseurs calcinés.

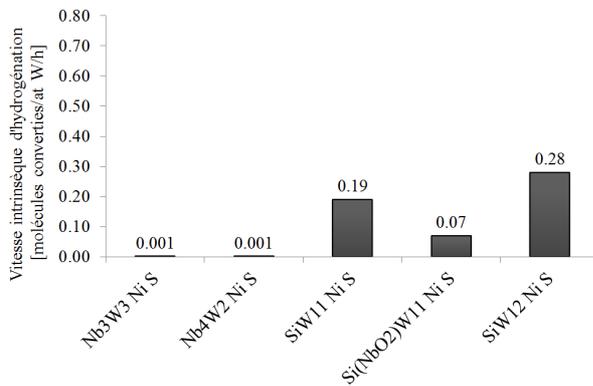


Figure 3. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs HPA séchés promus chargés à 8% en WO₃.

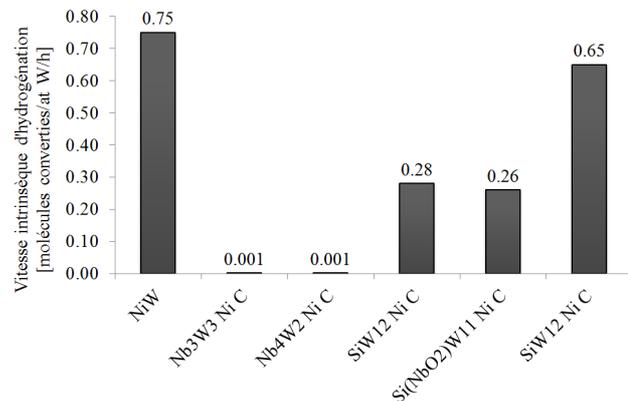


Figure 4. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs HPA calcinés promus chargés à 8% en WO₃.

Les catalyseurs HPA de type NbW promus présentent des vitesses d'hydrogénation quasi nulles, que les solides aient été calcinés ou non préalablement à la sulfuration. La présence d'ions alcalins est donc réhibitoire à toute activité catalytique en présence de niobium. Les autres catalyseurs à base d'HPA, contenant du silicium se révèlent actifs en hydrogénation du toluène, en dépit de la présence d'alcalins. Ainsi, la comparaison des Figures 3 et 4 montre des vitesses d'hydrogénation plus élevées pour les catalyseurs calcinés que pour les catalyseurs uniquement séchés. Comme montré par spectroscopie Raman des catalyseurs à l'état oxyde, les structures hétéropolyanioniques sont au moins partiellement conservées sur les solides séchés et complètement décomposées lorsqu'ils sont calcinés. Une sulfuration plus

facile d'une phase de type polytungstate que la sulfuration d'un HPA comme il est rapporté dans les travaux de Ben Tayeb [1] expliquerait la plus grande efficacité des catalyseurs calcinés. Ce point devrait être confirmé par une étude ultérieure de la sulfuration par XPS. Le catalyseur le plus actif du groupe « HPA » est le catalyseur SiW12 Ni C qui ne contient pas d'ions alcalins, mais dont la vitesse d'hydrogénation reste légèrement plus faible que celle du catalyseur NiW (0.65 contre 0.75 molécules converties par atome de tungstène par heure). On note donc, comme nous l'avions déjà relevé au chapitre 3, une petite baisse d'activité vraisemblablement due à la présence de silicium. Ce comportement pourrait être lié à une diminution de la quantité de phase NiWS. Seule une étude détaillée de la sulfuration pourrait indiquer si la présence de silicium, interagissant avec le support, peut induire la formation d'une quantité de phase NiWS moindre, en raison, par exemple, d'une morphologie différente des feuillets WS₂. L'étude comparative de la phase sulfure, par Microscopie Electronique en Transmission et par XPS, des catalyseurs appartenant aux trois systèmes n'a pu être effectuée par manque de temps. Sur un support de type ASA (silice-alumine amorphe), les travaux de Ben Tayeb et al. [2, 5] ont montré un effet bénéfique de l'utilisation d'hétéropolytungstate à base de silicium lorsque le sel de nickel de cet HPA, Ni₄SiW₁₁O₃₉, était utilisé. Les meilleures performances catalytiques avaient alors été reliées à la proximité initiale Ni-W dans l'HPA. Ce n'est pas l'effet recherché dans notre étude puisque le nickel est introduit séparément de l'HPA.

1.2. Les systèmes de densité surfacique de 1.7 atW/nm² (environ 15% en WO₃)

La Figure 5 concerne les catalyseurs non promus chargés à 15%. Cette fois le système HPA NbW en est donc exclu. D'une manière générale le catalyseur le plus actif en hydrogénation reste le catalyseur W supporté. Son activité intrinsèque est pourtant équivalente à celle du même solide chargé à 8% (0.41 molécules converties par atome de tungstène par heure). Il est prévu de vérifier cette valeur, que nous attendions un peu plus élevée en raison d'une diminution des interactions tungstène/support, par augmentation de la teneur en tungstène. Les catalyseurs qui apparaissent ensuite les plus actifs sont refNb3W3, BW12 C, B3 S et B3 C dont l'activité est du même ordre de grandeur, voisine de 0.3 molécules converties par atome de tungstène par heure. Par rapport au catalyseur W, la présence de niobium explique à nouveau la formation plus difficile du sulfure de tungstène et donc la baisse d'activité relevée comme montré dans le chapitre 2. Pour les solides contenant du bore, ce dernier peut modifier la surface du support et donc la nature des interactions

support-espèces métalliques, conduisant alors à un solide un peu moins actif. L'interaction du bore avec le support alumine pour former des sites acides a été rapporté dans la littérature comme développé dans le chapitre 1. C'est donc la même hypothèse que celle précédemment proposée pour le silicium, qui est avancée pour expliquer les plus faibles valeurs obtenues pour le système BW12. Si le support est effectivement modifié par le bore, on devrait retrouver pour ces catalyseurs une activité isomérisante plus élevée que celle relevée pour la référence W. En effet, les résultats du chapitre 4 montrent que 3 solides sont plus isomérisants que la référence et il s'agit bien des catalyseurs BW12 C, B3 S et B3 C, ce qui étaye notre hypothèse.

Les autres catalyseurs non promus présentent des vitesses hydrogénantes faibles, inférieures ou égales à 0.18 molécules converties par atome de tungstène par heure. Cependant, si on compare des catalyseurs SiW12 chargés à 8 et 15% en WO₃, nous retrouvons des vitesses d'hydrogénation plus élevées pour des catalyseurs plus chargés. Ainsi, on peut imaginer que les premiers précurseurs, en contact direct avec la surface, génèrent des interactions fortes peut-être covalentes, avec le support (liaison W-O-Al). Au-delà d'une charge induisant une densité surfacique en W correspondant à la monocouche, ou moins si la dispersion n'est pas optimale, on peut estimer que les précurseurs sont plus empilés. Les précurseurs ajoutés ne sont alors plus en interactions fortes avec la surface et on peut faire l'hypothèse que la sulfuration est plus aisée. Nous pouvons aussi noter que chargés à 15%, les catalyseurs refSiW12, refBW12 ou refB3 présentent toujours des vitesses légèrement inférieures à celle du catalyseur préparé avec l'HPA correspondant.

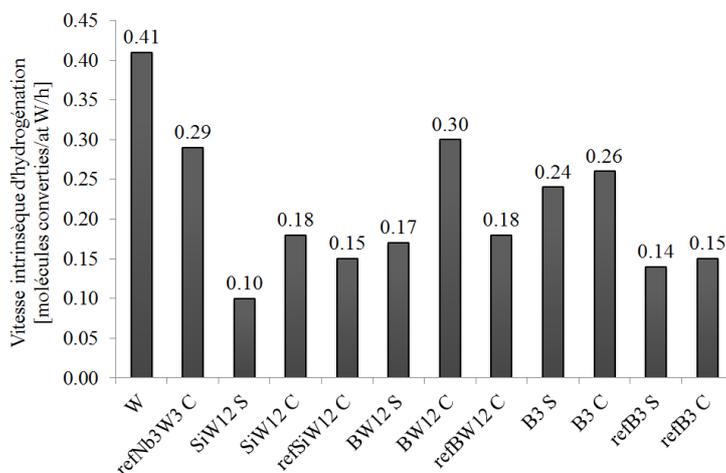


Figure 5. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs chargés à 15% en WO₃.

Le rôle promoteur du nickel est confirmé dans les systèmes chargés à 15% en WO_3 . L'introduction de nickel permet d'augmenter d'une manière significative la vitesse d'hydrogénation (Fig. 6,7 et 8). Concernant les catalyseurs de référence présentés Figure 6, ils deviennent tout aussi ou plus actifs que NiW exception faite du catalyseur refNb3W3 Ni C dont la plus faible valeur d'activité confirme une fois encore l'effet inhibiteur du niobium sur la sulfuration du tungstène. La présence de bore ou de silicium n'affecte donc pas la formation de la phase active NiWS.

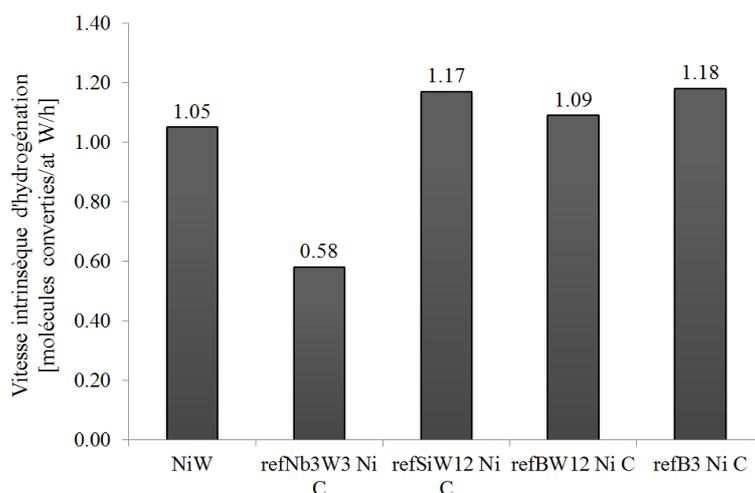


Figure 6. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs de référence chargés à 15% en WO_3 .

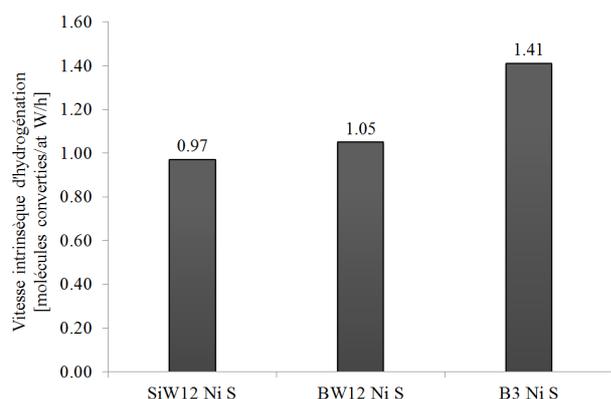


Figure 7. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs HPA séchés promus chargés à 15% et 16.4% en WO_3 .

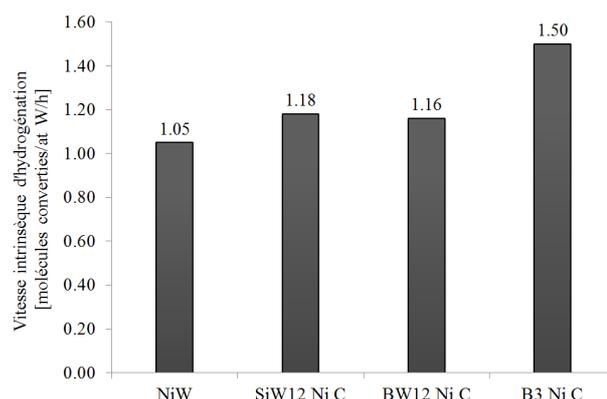


Figure 8. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/at W/h] des catalyseurs HPA calcinés promus chargés à 15% et 16.4% en WO_3 .

Les Figures 7 et 8 s'intéressent aux systèmes HPA à l'état séché et calciné respectivement. Comme attendu, les solides calcinés sont un peu plus performants que les solides séchés et sont meilleurs que le catalyseur NiW. La comparaison des résultats obtenus en hydrogénation du toluène montre des performances similaires pour les catalyseurs SiW12 et BW12 calcinés et égales à celles observées Figure 6 sur leurs solides de référence - 1.18 et 1.17 molécules converties par atome de tungstène par heure pour les catalyseurs SiW12 Ni C et refSiW12 Ni C et 1.16 et 1.09 molécules converties par atome de tungstène par heure pour les catalyseurs BW12 Ni C et refBW12 Ni C. Le type de précurseur, à base de bore ou de silicium, ne joue pas de rôle significatif pour la formation de la phase NiWS.

Une différence marquée est observée entre le catalyseur B3 Ni C, qui est le catalyseur le plus hydrogénant parmi tous ceux préparés, et sa référence refB3 Ni C avec respectivement 1.50 et 1.18 molécules converties par atome de tungstène par heure. L'utilisation du précurseur $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$ apparaît plus favorable que l'utilisation du métatungstate d'ammonium et de l'acide borique. Une étude de la phase sulfure pourrait expliquer si cet effet est lié à la morphologie de la phase active et/ou à différents taux de sulfuration et de promotion en fonction du précurseur utilisé.

1.3. Activité hydrogénante : conclusion

De cette étude, il ressort que la présence d'éléments alcalins est nocive pour le pouvoir hydrogénant des catalyseurs et ceci d'autant plus si elle est associée au niobium dont la présence seule nuit à la sulfuration du tungstène. De meilleures vitesses intrinsèques sont obtenues pour les solides promus les plus chargés qui présenteraient de plus faibles interactions précurseur-support facilitant la sulfuration et la formation de la phase active NiWS. Ainsi, seuls des catalyseurs chargés vers 15% seront retenus pour la suite de l'étude. Les catalyseurs qui atteignent des vitesses intrinsèques d'hydrogénation proches ou même supérieures au catalyseur de référence NiW sont alors des catalyseurs préparés par la voie HPA SiW12 Ni, BW12 Ni et B3 Ni, sous forme séchée ou calcinée et leurs catalyseurs de références.

2. Activité isomérisante

Dans ce travail nous cherchons à préparer des catalyseurs qui possèdent une fonction hydro-déshydrogénante mais également une fonction acide, qui est évaluée lors de

l'isomérisation du cyclohexane. Tous les catalyseurs seront comparés à iso-volume (0.9 mL de catalyseur testé).

Dans un premier temps, les activités isomérisantes des catalyseurs de référence sélectionnés sont comparées Figure 9. Le catalyseur NiW a une activité de 0.3%. Les résultats indiquent que le catalyseur refBW12 Ni C est aussi actif que le catalyseur NiW et que les catalyseurs refSiW12 Ni C et refB3 Ni C plus actifs que la référence NiW avec une valeur maximale d'activité de 0.58% pour refSiW12 Ni C. Notons que le catalyseur le plus isomérisant identifié dans le cadre de ce travail, mais non sélectionné en raison de sa faible vitesse en hydrogénation, est le catalyseur à base de niobium refNb3W3 Ni C qui présente une conversion de 5.46%, et est donc dix-huit fois plus isomérisant que le catalyseur NiW. La présence de niobium permet d'atteindre des conversions élevées en isomérisation du cyclohexane, pour des teneurs élevées en Nb₂O₅ (8.6% en masse sur le catalyseur cité). Les catalyseurs de référence contenant le bore ou le silicium donnent des conversions moins élevées mais la densité surfacique du silicium (0.13 atSi/nm²) ou du bore (0.14 atB/nm²) est loin d'être aussi élevée que celle du niobium dans refNb3W3 Ni C (1.7 atNb/nm²), avec cependant un effet non négligeable.

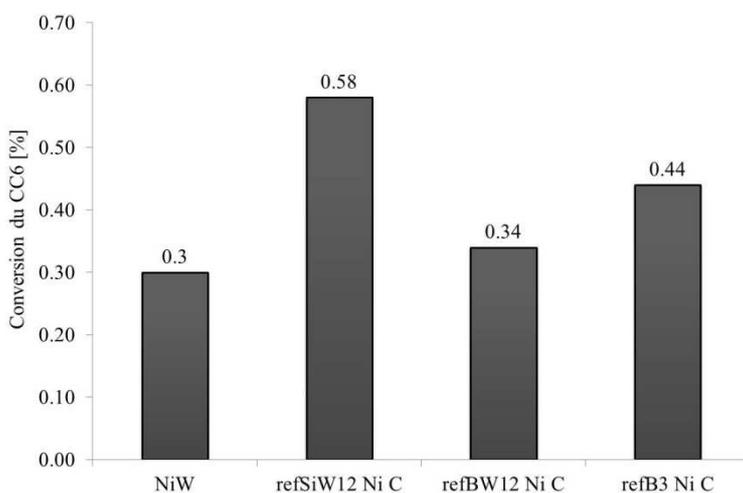


Figure 9. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs de référence.

La comparaison des catalyseurs préparés par la voie HPA (Fig. 10 et 11) montre que, contrairement au test d'hydrogénation du toluène, la calcination des catalyseurs conduit à une diminution de la conversion isomérisante. La conversion est deux fois plus faible pour les catalyseurs SiW12 Ni C et BW12 Ni C et trois fois plus faible pour le solide B3 Ni C par comparaison à leurs analogues à l'état séché. A l'état calciné, la formation d'aluminate de

nickel pourrait conduire à une diminution de l'acidité mais un tel écart entre l'acidité relevée à l'état séché et calciné laisse envisager que sur les catalyseurs séchés, le rôle positif de la présence du nickel puisse se manifester par existence de liaisons Ni-OH₂ qui fourniraient des atomes d'hydrogène disponibles pour la réaction. Toutefois, une autre hypothèse serait d'envisager une modification des sites acides par la calcination, les espèces bore ou silicium formant des liaisons O-B-O-B-O ou O-Si-O-Si-O ; cette agglomération serait alors à l'origine de la baisse d'activité isomérisante.

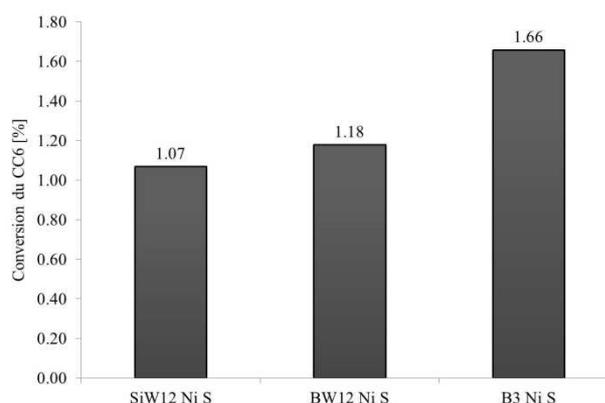


Figure 10. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs HPA séchés et promus.

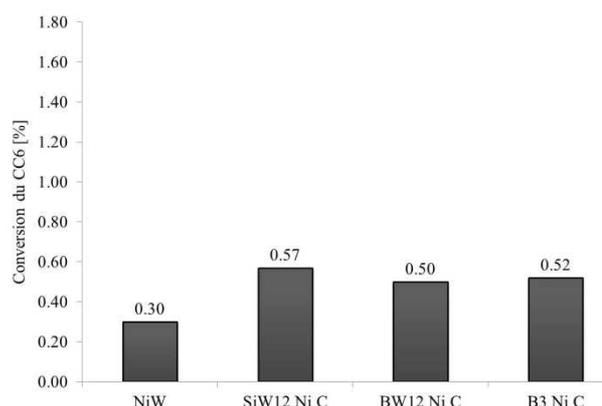


Figure 11. Conversion du cyclohexane [%] des catalyseurs HPA calcinés et promus.

Afin de visualiser quel élément du niobium, du silicium ou du bore, permet d'introduire le plus d'acidité, la conversion du cyclohexane a été recalculé par atome de silicium/bore/niobium par heure c'est-à-dire en considérant que l'acidité est issue de la présence de ces éléments. (Fig. 12).

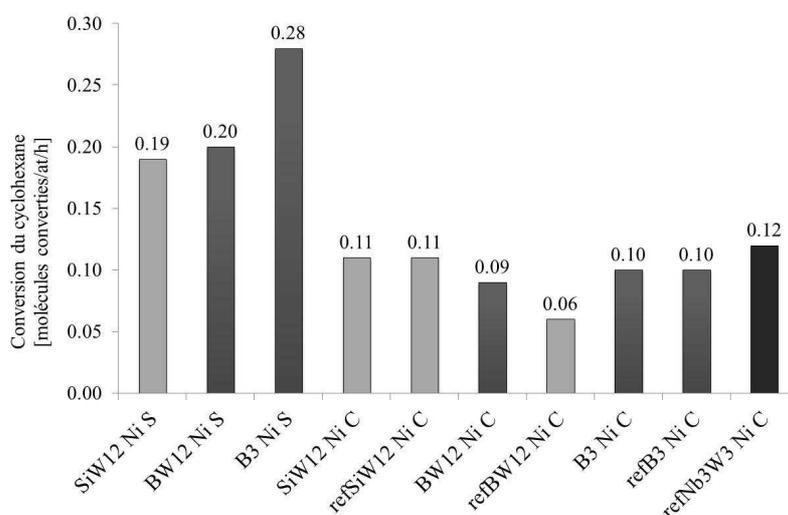


Figure 12. Conversion du cyclohexane [molécules converties/at (Si/B/Nb)/h].

Les catalyseurs séchés donnent des conversions intrinsèques les plus élevées avec un maximum de 0.28 molécules converties par atome par heure obtenue pour le catalyseur B3 Ni S. A l'état séché, un atome de bore dans B3 est donc générateur de plus d'acidité qu'un atome de bore dans BW12 ou de Si dans SiW12. Les valeurs obtenues pour les catalyseurs calcinés et promus sont très proches et varient de 0.09 à 0.12 molécules converties par atome par heure.

Afin de mieux identifier les catalyseurs potentiellement actifs en HDS des molécules réfractaires présentes dans les charges réelles, le graphe 13 présente pour les solides examinés dans ce chapitre l'activité hydrogénante intrinsèque en fonction de l'activité isomérisante ramenée par mol de silicium ou de bore.

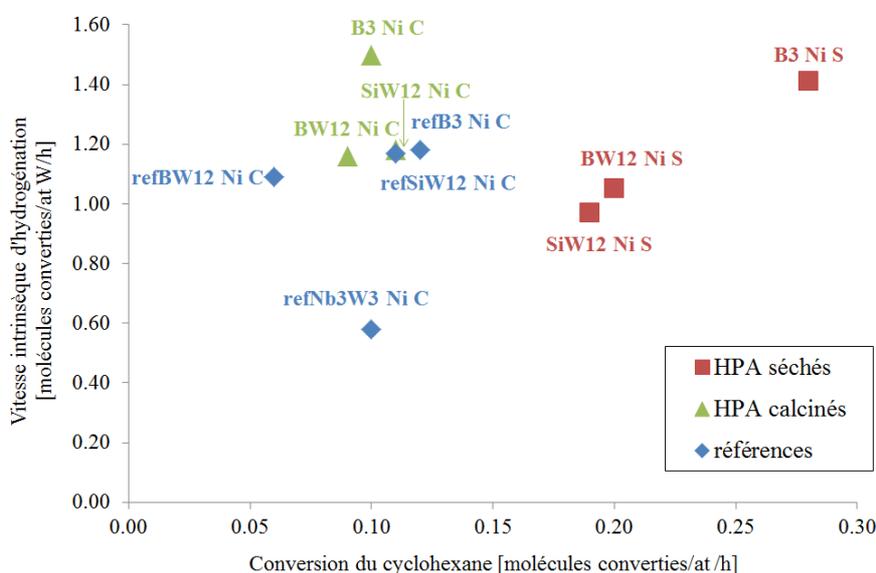


Figure 13. Vitesse intrinsèque d'hydrogénation du toluène [molécules converties/atW/h] en fonction de la conversion du cyclohexane [molécules converties/at (Si/B/Nb)h].

Ce graphe met alors en avant les catalyseurs séchés promus B3 Ni S, BW12 Ni S et SiW12 Ni S situés en haut à droite qui sont acides et maintiennent une activité hydrogénante suffisamment intéressante. Mentionnons également des catalyseurs promus calcinés B3 Ni C, BW12 Ni C et SiW12 Ni C qui donnent des conversions isomérisantes inférieures à celles des catalyseurs séchés mais dont les vitesses intrinsèques d'hydrogénation sont parmi les plus importantes.

Ce graphe permet ainsi de retenir spécifiquement les catalyseurs à base d'HPA contenant du bore ou du silicium, sous forme séchée ou calcinée, pour assurer une fonction hydrogénante

forte couplée à un pouvoir isomérisant important. Ce graphe met également en avant, d'une manière générale, l'effet positif de la calcination sur l'activité hydrogénante et l'effet bénéfique de l'utilisation des solides séchés pour l'isomérisation. Cette observation nous indique qu'une optimisation de pouvoirs hydrogénant et isomérisant des catalyseurs est possible en jouant sur la température de calcination dont l'optimum se trouve entre 90°C (température de séchage) et 450°C (température de calcination)

3. *Activité hydrogénante et isomérisante : conclusion*

L'objectif de ce travail était l'augmentation de l'acidité des catalyseurs à base de tungstène par l'introduction de niobium, de bore ou de silicium. La présence de niobium s'est révélée très bénéfique du point de vue de l'isomérisation mais a entraîné une diminution conséquente de l'hydrogénation. L'ajout de silicium comme du bore permet de conserver une fonction hydrogénante aussi performante que celle des catalyseurs NiW et augmente l'acidité des catalyseurs, donc leur fonction isomérisante, lorsque ces éléments sont introduits via une structure hétéropolyanionique. L'ensemble de notre étude conduit donc à proposer les catalyseurs B3 Ni, BW12 Ni et SiW12 Ni séchés ou calcinés comme catalyseurs de prétraitement. Par ailleurs, comme montré par Microsonde de Castaing, l'utilisation des précurseurs hétéropolyanioniques permet une dispersion homogène des éléments au sein de l'extrudé. Ces catalyseurs à base de HPA auraient alors l'avantage de garantir une dispersion du tungstène et du silicium/bore, susceptible de conduire statistiquement à une proximité des sites hydro-déshydrogénants et des sites acides, ce qui pourrait être un élément favorable pour de bonnes performances en HDN et HDS de molécules réfractaires.

4. *Caractérisation de l'acidité des catalyseurs*

Le niobium, le silicium et le bore ont été choisis comme éléments pour introduire une acidité modérée dans des catalyseurs d'hydrotraitement NiW supportés sur alumine. Par modérée, on entend une acidité plus élevée (en nombre et force de sites) que celle de l'alumine mais plus faible que celle des silices alumines amorphes afin d'éviter l'empoisonnement des sites acides par des molécules azotées basiques présentes dans les charges lourdes et éventuellement les réactions de craquage. La littérature indique que l'acidité de type Brønsted amenée par le silicium et le bore pouvait être générée par interaction de ces éléments avec le support alumine. Dans notre cas, les teneurs en Si (B) sont faibles et correspondent à un rapport Si(B)/Al d'environ 1/300. De façon différente, l'acidité

amenée par le niobium serait due de façon directe à la présence d'oxyde de niobium Nb₂O₅. Dans nos solides, la non-sulfuration du niobium exclut un apport d'acidité par son sulfure Nb₂S₃.

L'étude de l'acidité s'est focalisée sur notre sélection de solides aux propriétés non seulement isomérisantes mais aussi hydrogénantes. Elle concerne donc plus particulièrement les catalyseurs préparés à base d'HPA à base de bore et de silicium, séchés ou calcinés que nous venons de mettre en évidence. Cependant, la plupart de ces études n'ont pas encore pu être réalisées sur le solide à base d'HPA H₂₁[B₃W₃₉O₁₃₂].

La caractérisation de l'acidité des catalyseurs a été effectuée à l'état oxo. Or même si l'acidité relevée sur nos catalyseurs sulfures est supposée amenée par modification du support et doit avoir lieu vraisemblablement dès l'état oxyde, ce n'est donc pas le même solide qui est regardé lors de l'analyse à l'état oxyde. Une première mesure d'acidité sur les solides sulfurés par conversion de l'isopropanol a alors été menée.

4.1. *Fonction de Hammett*

La mesure de la fonction d'acidité de Hammett est présentée, à titre indicatif, pour des solides NiW, SiW12 Ni S et C, BW12 Ni S et C. Cette étude a été effectuée à l'Ecole Polytechnique de Cracovie (Pologne).

Cette fonction permet de caractériser la force acide. D'après Hammett, la force acide est définie comme la capacité d'une surface à transférer un proton et convertir une base neutre adsorbée sur un site acide (l'analyse et les indicateurs sont présentés dans l'Annexe 2). Nos catalyseurs ont été mis en suspension dans le mélange de toluène et de cyclohexane, ce qui permet d'être proche des conditions du test catalytique, et traités par différents indicateurs colorés. La fonction d'acidité de Hammett est utilisée en particulier pour des superacides ou des matériaux avec une forte acidité. Nous avons cependant essayé de l'utiliser pour nos solides. Les indices les plus bas correspondent aux composés les plus acides. La comparaison de ces valeurs permet de proposer un classement des solides à l'état oxo:



Tableau 1. Indices d'acidité.

Catalyseur	Indice d'acidité H_0
NiW	6.8-7.2
SiW12 Ni S	2.0-3.5
SiW12 Ni C	5.5-6.8
BW12 Ni S	2.0-3.5
BW12 Ni C	5.5-6.8

4.2. TPD de NH_3

Une analyse par TPD de l'ammoniac a été réalisée sur les catalyseurs à l'état oxo. Lors de l'analyse, de l'ammoniac est adsorbé sur les sites acides présents à la surface du solide. Après élimination de l'ammoniac en phase gaz ou simplement physisorbé, le suivi de la désorption d'ammoniac par spectrométrie de masse fournit des données sur la quantité du gaz désorbé en fonction de la température. Cette quantité de gaz désorbé est utilisée pour évaluer l'acidité du solide. Plus la température de désorption est élevée, plus les sites acides sont forts.

La Figure 14 compare les courbes obtenues. L'intégration de la quantité d'ammoniac désorbé a été faite dans la gamme de température 100-300°C qui pourrait correspondre à des sites acides faibles/modérés. Nous avons choisi de ne pas déterminer la quantité d'ammoniac désorbé au-delà de 300°C car le suivi de la calcination des solides séchés par ATG pour les composés à base de bore (chapitre 4) a montré une décomposition possible du catalyseur à partir de cette température.

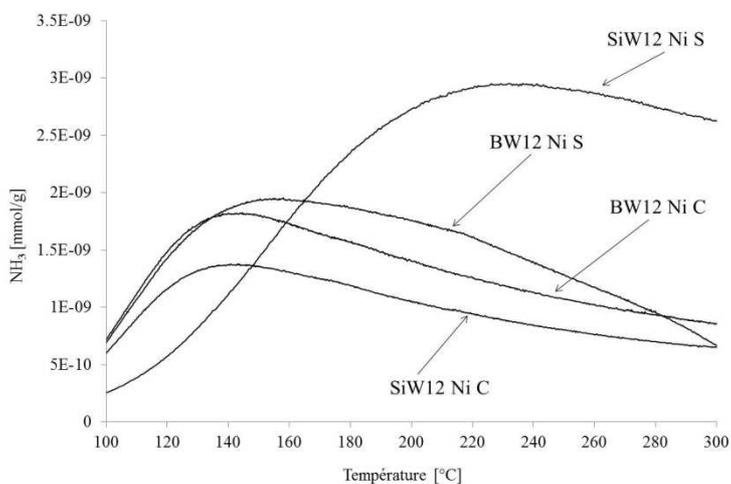


Figure 14. Courbes TPD.

Tableau 2. Acidité des catalyseurs [NH_3 $\mu\text{mol/g}$].

Catalyseur	NH_3 [$\mu\text{mol/g}$]
BW12 Ni S	64
BW12 Ni C	57
SiW12 Ni S	97
SiW12 Ni C	43

Nous pouvons classer les solides en deux groupes. En premier, les catalyseurs séchés sur lesquels les hétéropolyanions sont préservés. Ensuite, les catalyseurs calcinés sur lesquels la structure hétéropolyanionique est décomposée.

L'examen de la comparaison des valeurs obtenues (Fig. 14, Tableau 1) montre que la quantité d'ammoniac consommée par les catalyseurs séchés est plus élevée que pour les catalyseurs calcinés. Sur ces catalyseurs à l'état séchés, l'acidité provient probablement des protons fournis par des hétéropolyacides. On s'attend alors à ce que la consommation d'ammoniac du BW12 Ni S ($\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$) soit proche du SiW12 Ni S ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$). Cependant, même avant 300°C , une partie de la consommation d'ammoniac pourrait s'expliquer par la formation des espèces $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}(\text{NH}_4)_9$ ou $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{NH}_4)_8$ voire des espèces paratungstate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}(\text{NH}_4)_{10}$ ce qui rend délicate la quantification des sites acides, comme évoqué dans le chapitre 4. Si on compare les catalyseurs SiW12 Ni S et BW12 Ni S, on observe que 97 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ sont désorbées de la surface du catalyseur préparé à base de l'acide silicotungstique et 64 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ de celui à base de l'acide borotungstique. Suivant cette hypothèse, l'acide $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ serait alors plus facile à décomposer.

Après calcination, l'acidité diminue et les valeurs obtenues pour des catalyseurs calcinés sont de 57 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ pour le solide BW12 Ni C et 43 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ pour SiW12 Ni C. Un peu plus d'acidité serait alors générée sur la surface du catalyseur BW12 Ni C que sur celle de SiW12 Ni C.

La TPD d'ammoniac nous amène à proposer un classement: **SiW12 Ni S** > **BW12 Ni S** > **BW12 Ni C** > **SiW12 Ni C**. L'acidité de nos solides reste inférieure à celle des silices-alumines amorphes dont l'acidité est de l'ordre de grandeur de 300 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ mais cette valeur est relevée pour des catalyseurs étudiés jusqu'à la température de $500\text{-}600^\circ\text{C}$) [6, 7].

Même si cette caractérisation de l'acidité recoupe en partie les résultats catalytiques obtenus en isomérisation du cyclohexane, puisque les solides séchés apparaissent plus acides que les solides calcinés, la présence d'hétéropolyacides, qui sont préservés à l'état séché, contribue à l'acidité des catalyseurs, comme relevé dans la littérature. Or à l'état sulfuré, ces mêmes hétéropolyacides ne sont plus présents et les protons provenant des acides ne contribuent plus à l'acidité.

4.3. Conversion de l'isopropanol

Les catalyseurs BW12 Ni C et SiW12 Ni C à l'état oxyde ont été également testés en conversion de l'isopropanol. Ce test a été effectué à l'Ecole Polytechnique à Cracovie (Pologne). Ce test est largement utilisé pour la caractérisation des propriétés acido-basiques des catalyseurs solides. La réaction peut donner plusieurs produits comme l'acétone, le propène ou le diisopropyl éther. Il est admis que la formation du propène par déshydratation nécessite des sites acides alors que la déshydrogénation et la formation de l'acétone nécessitent des sites basiques. Ce test ne permet pas de distinguer les sites acides de type Lewis et les sites acides de type Brønsted. Les conditions du test sont résumées dans l'Annexe 2. Au cours du test nous avons observé uniquement la présence de propène, sans formation d'acétone ni de diisopropyl éther. Les solides n'ont donc montré que des propriétés acides. Par ailleurs, l'absence de diisopropyl éther, dont la formation nécessite des sites acides de type Brønsted forts, indique l'absence de ce type de sites. Sur nos solides des sites acides de type Lewis et des sites acides de type Brønsted faibles ou modérées seraient présents.

Tableau 3. Conversion d'isopropanol [mol/ g cata].

Catalyseur	Etat	Conversion d'isopropanol [mol/g cat]
SiW12 Ni C	oxyde	1.29
SiW12 Ni C	sulfure	0.88
BW12 Ni C	oxyde	1.70
BW12 Ni C	sulfure	1.41
B3 Ni C	sulfure	0.94

Pour le catalyseur SiW12 Ni C nous avons obtenu une conversion d'isopropanol de 1.29 mole par gramme de catalyseur et pour BW12 Ni C 1.70 mole par gramme de catalyseur. Le

catalyseur BW12 Ni C apparait alors plus acide à l'état oxyde que le solide SiW12 Ni C ce qui est en accord avec les caractérisations précédentes.

L'acidité de catalyseurs à l'état sulfure a été étudiée pour être le plus proche possible des conditions réelles. Les catalyseurs SiW12 Ni C, BW12 Ni C et B3 Ni C ont été sulfurés et ensuite caractérisés par test de conversion d'isopropanol (Tableau 3). L'ordre proposé pour les catalyseurs à l'état sulfure est suivant **BW12 Ni C > B3 Ni C > SiW12 Ni C** avec une valeur bien plus élevée pour BW12 Ni C (1.41 mol/ g du catalyseur contre 0.94 et 0.88 mol/ g du catalyseur). Cependant, les conversions isomérisantes des catalyseurs sont très proches et sont uniquement liées à la présence de sites acides de Brønsted, ce qui n'est pas le cas de la réaction de conversion de l'isopropanol. On observe également par comparaison des résultats de conversion de l'isopropanol obtenus sur les catalyseurs à l'état calciné et sulfure que la sulfuration conduit à une diminution de l'acidité. Celle-ci pourrait s'expliquer par une diminution, lors de la sulfuration, de la quantité de phase de type « polytungstate » (formée après calcination) laquelle, hydratée, serait porteuse d'acidité.

4.4. Conclusion sur les mesures d'acidité

Les caractérisations à l'état oxyde des catalyseurs contenant le bore et le silicium ont permis de déterminer l'ordre d'acidité croissante suivant



pour lequel les catalyseurs à base d'HPA contenant du bore ou du silicium sont plus acides que NiW.

Les catalyseurs oxo séchés apparaissent plus acides que les catalyseurs oxo calcinés. Dans le cas de la caractérisation de solides à l'état oxo, l'acidité des catalyseurs séchés est à relier à la présence des protons venus d'acide silicotungstique ou borotungstique maintenu sur le support à l'état séché. Or d'une manière générale, dans les catalyseurs sulfures, l'acidité pour le bore, comme pour le silicium avait été attribuée à une interaction de ces éléments avec le support. Il paraît difficile de corréliser les mesures d'acidité à l'état oxyde et à l'état sulfuré. Une première mesure d'acidité a été entreprise sur les solides sulfurés préalablement calcinés mais alors que les conversions isomérisantes sont proches (0.57, 0.52 et 0.50% pour SiW12 Ni C, B3 Ni C et BW12 Ni C respectivement), la mesure d'acidité des catalyseurs à base de bore par le test isopropanol semble plus élevée.

5. Conclusions du Chapitre 5

Dans ce chapitre, les résultats catalytiques sur les solides issus des systèmes NbW, Si(Nb)W et BW ont été comparés.

De par la formation du site actif « NiWS », seuls les solides promus (Ni/W=0.3) sont suffisamment actifs en hydrogénation. L'augmentation de la teneur en WO₃ à 15 % en poids est également favorable puisque la part des espèces tungstate qui n'est plus directement au contact de l'alumine se sulfurera d'autant mieux. La présence de niobium, d'autant plus en présence de potassium, est délétère à l'activité catalytique d'hydrogénation. En revanche, la présence de silicium ou de bore n'altère pas la formation de la phase active NiWS, les catalyseurs de type SiW₁₂ Ni, BW₁₂ Ni et B₃ Ni, référence et HPA, possédant d'une manière générale des conversions en toluène légèrement plus importantes que NiW supporté. Une fois calcinés, les catalyseurs à base d'HPA sont un peu plus actifs que leur référence correspondante dans laquelle les éléments W et Si(B) ne sont pas introduits sous forme d'HPA.

En accord avec l'effet recherché, l'ajout de silicium comme du bore contribue nettement à l'augmentation de l'activité isomérisante des solides HPA ou de référence de type SiW₁₂ Ni, BW₁₂ Ni et B₃ Ni par rapport au NiW. Par ailleurs, lorsque les éléments Si et B sont introduits par le biais d'un HPA et sont sulfurés directement après séchage, ces solides présentent des propriétés isomérisantes de plus de 3 (catalyseurs SiW₁₂ Ni S) à 5 fois (catalyseur BW₁₂ Ni S) supérieures à celle d'un NiW.

L'ensemble de notre étude conduit donc à proposer les catalyseurs B₃ Ni, BW₁₂ Ni et SiW₁₂ Ni séchés ou calcinés comme catalyseurs de prétraitement. Cette étude met aussi en avant la possibilité d'améliorer le pouvoir hydrogénant et isomérisant de ces solides en optimisant la température de calcination. Par ailleurs, comme montré par Microsonde de Castaing, l'utilisation des précurseurs hétéropolyanioniques permet au sein de l'extrudé, une dispersion homogène des éléments. Ces catalyseurs à base de HPA auraient alors l'avantage de garantir une dispersion homogène du tungstène et du silicium/bore, susceptible de conduire statistiquement à une proximité des sites hydro-déshydrogénants et des sites acides, qui pourrait être un élément favorable pour de bonnes performances en HDN et HDS de molécules réfractaires.

Des premières caractérisations de l'acidité ont été effectuées. A l'état oxyde, elles ne peuvent être malheureusement pas directement corrélées aux propriétés isomérisantes des catalyseurs sulfurés. Une première étude de systèmes sulfurés ne montre pas non plus de lien direct entre la vitesse isomérisante et les résultats de conversion de l'isopropanol. Une explication serait que ce dernier ne nécessite pas spécifiquement une acidité de Brønsted contrairement à l'isomérisation. Ces caractérisations de l'acidité des solides sulfurés pourraient se poursuivre par spectroscopie Infra Rouge en suivant l'absorption de molécules sondes basiques qui différencieraient les sites acides de Brønsted et Lewis.

Enfin, nous avons relevé une baisse d'acidité entre l'état oxyde et l'état sulfure qui pourrait s'expliquer par la diminution de la phase polytungstate hydratée, elle-même génératrice d'acidité. Cette supposition est en accord avec les performances des catalyseurs refNbW en isomérisation pour lesquels le tungstène est très peu sulfuré et la contribution de la phase de type oxyde de tungstène très importante.

Références bibliographiques du Chapitre 5

1. Ben Tayeb K., *Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Interet de l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques*. 2009, UST Lille: Lille.
2. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F., *Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **126**(0): p. 55-63.
3. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.-L., Bernard J.R., *Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **217**(1-2): p. 173-183.
4. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation*. Catalysis Today, 1998. **45**(1-4): p. 277-283.
5. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F., *Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation*. Catalysis Today, 2010. **150**(3-4): p. 207-212.
6. Kim Y.T., Jung K.-D., Park E.D., *Gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **107**(1-2): p. 177-187.
7. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T., *Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports*. Applied Catalysis A: General, 2002. **233**(1-2): p. 77-90.

*Conclusion générale
et perspectives de la thèse*

Ce travail avait pour objectif la préparation de catalyseurs de prétraitement des procédés de conversion FCC (craquage catalytique) et HCK (hydrocraquage). Les charges traitées dans ces procédés de conversion sont des distillats sous vide (DSV) qui peuvent contenir une quantité importante de soufre et d'azote. Le prétraitement consiste alors en un hydrotraitement de la coupe DSV au travers des réactions d'hydrodésulfuration (HDS), d'hydrodéazotation (HDN) et d'hydrogénation.

Dans les catalyseurs de type NiW supportés sur alumine, nous avons cherché à introduire une acidité pouvant être bénéfique à l'HDS de molécules réfractaires ou encore à l'HDN des molécules azotées. Cette acidité devait être modérée pour éviter un empoisonnement par les molécules azotées basiques de la charge. Le niobium, le silicium et le bore ont alors été choisis pour générer cette acidité.

Nous avons ensuite postulé que l'efficacité en HDS et HDN des catalyseurs de prétraitement possédant une acidité, pouvait être augmentée en dispersant les sites acides à proximité des sites hydro-déshydrogénants de la phase sulfure de tungstène. Pour valider ce concept, des hétéropolyanions réunissant dans la même entité chimique le tungstène et le niobium ou le silicium ou le bore ont été utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Le chapitre 1 s'est plus particulièrement attardé sur le rôle de l'acidité en hydrotraitement, que celle-ci soit amenée par le biais de supports de type zéolithe ou silice-alumine, ou encore par l'utilisation de niobium ou de bore. Il a permis de mettre en avant l'intérêt de générer une acidité modérée sur des catalyseurs de prétraitement. Un descriptif général des hétéropolyanions et de leurs propriétés a été ensuite présenté avant de centrer cette partie sur les hétéropolyanions à base de niobium, silicium ou bore. Il est à noter que les hétéropolyanions contenant du niobium ou du bore ont été peu décrits et que leur utilisation pour l'hydrotraitement n'a jamais été reportée dans la littérature. Cette étude nous a suggéré un choix potentiel d'hétéropolytungstates à base de niobium, silicium ou bore mais a également fait ressortir la complexité des synthèses.

Le chapitre 2 a été consacré à la famille des hétéropolytungstates de type Lindqvist contenant du niobium $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$. Après la description des différentes synthèses pour $x = 1, 2, 3, 4$ et 6 , les caractérisations des composés ont été effectuées par spectroscopies Raman et Infra-Rouge, analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X sur monocristal pour le sel de $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. Ces analyses ont permis de valider les synthèses mais

ont aussi montré la présence indésirable d'ions alcalins (Na^+ , K^+) dans les différents sels. Les précurseurs, $\text{K}_6[\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{19}]$ et $\text{TMA}_2\text{K}_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]$, ont été sélectionnés pour la préparation de catalyseurs, promus ou non, chargés à une teneur massiques de 8% en WO_3 et comparés avec des catalyseurs de référence préparés à partir des précurseurs conventionnels (métatungstate d'ammonium et oxalatoniobate d'ammonium). Ces derniers, pour un rapport $\text{Nb}/\text{W}=1$, ont été également préparés avec une teneur de 15% en WO_3 . La spectroscopie Raman des catalyseurs à l'état oxyde a mis en évidence la préservation des HPA après l'imprégnation et séchage et une décomposition en phase polytungstate et polyniobate après calcination. Une analyse par Microsonde de Castaing a montré une dispersion plus homogène du tungstène, du niobium et du nickel sur les catalyseurs HPA que sur les catalyseurs de référence. Les performances catalytiques en hydrogénation du toluène et en isomérisation du cyclohexane des catalyseurs à base d'HPA sont faibles, voire nulles et attribuées en partie à la présence délétère des ions alcalins. Cependant, la présence d'une grande quantité de niobium au côté du tungstène nuit aussi à sa sulfuration, comme le révèle l'étude XPS comparant l'effet de la sulfuration sur des solides contenant du niobium et sur le NiW supporté. Ce résultat explique les moins bonnes performances des catalyseurs de référence NbW_{Ni} par rapport au NiW en hydrogénation, réaction pour laquelle la phase active est un sulfure de tungstène promu par du nickel. En revanche, les catalyseurs de référence, ne contenant pas d'ions alcalins, présentent des valeurs de conversions isomérisantes élevées en accord avec l'acidité de Brønsted générée par le niobium à l'état oxyde. En effet, l'étude de la sulfuration a montré que le niobium ne se sulfurait pas même à haute température.

Le chapitre 3 s'est intéressé aux catalyseurs contenant du silicium. La première partie du chapitre 3 s'est focalisée sur les hétéropolytungstates de type Keggin ou Keggin lacunaire contenant du silicium avec ou sans niobium, $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$, $\text{K}_5[\text{Si}(\text{NbO}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{40}]$ et $\text{K}_5[\text{SiNbW}_{11}\text{O}_{40}]$. Les synthèses une fois validées, des catalyseurs chargés à 8% en WO_3 ont été préparés à partir des composés $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ et $\text{K}_5[\text{Si}(\text{NbO}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{40}]$, les plus solubles. Les tests d'hydrogénation du toluène sur les deux types de catalyseurs de ce système SiNbW ont confirmé le rôle nocif des éléments alcalins, alors qu'à plus faible teneur le niobium semble avoir peu d'influence sur la sulfuration du tungstène. Aucun rôle particulier du silicium n'a été relevé en hydrogénation sur ces solides peu actifs. En isomérisation du cyclohexane, les catalyseurs Si(Nb)W ont une activité isomérisante similaire ou légèrement supérieure à celle du catalyseur NiW. Donc, en dépit de l'introduction de silicium couplée ou non à la présence de niobium dans les catalyseurs HPA, aucune amélioration de la conversion

isomérisante n'a été observée en raison de la présence d'alcalins, notamment sur les solides non promus. Cependant, les catalyseurs Si(NbO₂)W₁₁ Ni promus deviennent très actifs et cette augmentation de la conversion isomérisante avec l'introduction du nickel a été attribuée à une amélioration de l'acidité de Brønsted, en particulier en présence de niobium.

Dans la deuxième partie du chapitre 3, pour nous affranchir de la présence d'alcalins, des catalyseurs, notés SiW₁₂, ont été préparés à partir de l'acide silicotungstique commercial, à des teneurs de 8, 15 et 30 % et comparés à des catalyseurs de référence, préparés avec des précurseurs conventionnels, avec et sans silicium. La caractérisation des catalyseurs à l'état oxyde par spectroscopie Raman a montré une préservation de l'HPA à l'état séché et une décomposition en polytungstate après calcination. La présence de silicium ne modifie pas l'activité hydrogénante des catalyseurs qui, lorsqu'ils sont promus, deviennent aussi actifs en hydrogénation du toluène que les catalyseurs NiW. En isomérisation la situation est plus complexe. L'étude des catalyseurs non promus, pour lesquels l'activité isomérisante est élevée, a indiqué que la présence de silicium dans les premières couches du support aluminique génère des sites acides de type Brønsted Si-(OH)-Al ou Si-O-Al(OH)-O-Si. Cette nette amélioration de la conversion isomérisante par rapport au catalyseur sans silicium NiW est plus marquée pour les catalyseurs à base d'HPA, ce qui a été corrélé à la bonne dispersion des éléments dans l'extrudé d'alumine lorsque l'HPA est utilisé. Contrairement aux solides non promus, les solides promus sont d'autant plus actifs en isomérisation s'ils sont séchés et chargés. Le rôle positif de la teneur en nickel sur la formation de sites acides de Brønsted Si-(OH)-Al pourrait se manifester par une aide à la formation d'ions H⁺, comme proposé dans la littérature, ou alors par formation de liaisons Ni-OH₂⁺ qui fourniraient les atomes d'hydrogène. Cet effet serait limité à l'état calciné en raison de la formation d'aluminate de nickel.

La combinaison des résultats catalytiques en hydrogénation du toluène et en isomérisation du cyclohexane, a permis de sélectionner des catalyseurs SiW₁₂ Ni prometteurs qui, d'un côté maintiennent la vitesse intrinsèque d'hydrogénation du catalyseur NiW et de l'autre côté permettent d'obtenir des conversions isomérisantes plus élevées que celles du solide NiW.

L'étude des catalyseurs contenant, du bore a fait l'objet du chapitre 4. Suivant la même démarche, des catalyseurs ont été préparés à base d'hétéropolyanions de type borotungstates, la priorité ayant été mise sur les synthèses effectuées à partir des acides H₅[BW₁₂O₄₀] et H₂₁[B₃W₃₉O₁₃₂] ne contenant pas d'ions alcalins. Leurs activités catalytiques

ont été comparées à celles des catalyseurs de référence avec ou sans bore. La teneur en WO_3 utilisée est de 16.4 % et correspond à la même densité surfacique de 1.7 atW/nm^2 que celle des catalyseurs du chapitre 2 refNb3W3 chargés à 15%. Comme pour les catalyseurs préparés à partir d'acide silicotungstique, la caractérisation des catalyseurs à l'état oxyde a montré une préservation de la structure hétéropolyanionique après le séchage et la décomposition de la structure après calcination ainsi qu'une meilleure dispersion des éléments sur les catalyseurs HPA que sur les références. Pour les catalyseurs non promus pour lesquels, d'une manière générale, les vitesses d'hydrogénation sont faibles, la présence de bore diminue les performances. Cet effet a été relié à une modification du support alumine en présence de bore, pouvant entraîner à son tour une diminution de la dispersion des espèces tungstiques qui seraient alors moins bien sulfurées. De façon inattendue, à l'état non promu, le bore ne permet pas d'augmenter la conversion isomérisante excepté dans les systèmes catalytiques à base d'HPA. Ce comportement a été attribué à une dispersion optimale du bore dans les premières couches de l'alumine autorisant la formation de sites B-O-Al en utilisant un HPA bore-tungstène. A l'état promu, les catalyseurs à base d'HPA maintiennent une conversion isomérisante plus élevée que celle du système NiW en particulier lorsqu'ils sont uniquement séchés avant sulfuration. A l'issue de cette étude, les catalyseurs qui présentent simultanément un caractère hydrogénant et isomérisant relativement fort sont ceux préparés à partir d'acides borotungstiques.

Le chapitre 5 permet de comparer les activités hydrogénantes et isomérisantes d'une sélection de catalyseurs choisis parmi les trois systèmes étudiés NbW, Si(Nb)W et BW. Ce chapitre est complété par une étude de l'acidité de catalyseurs sélectionnés dans les trois systèmes. Cette étude effectuée sur des catalyseurs à l'état oxo n'est pas directement corrélable aux activités isomérisantes mesurées sur des solides sulfurés. Des premiers tests de conversion de l'isopropanol étendus aux catalyseurs sulfurés montrent que leur acidité est plus faible que celles des catalyseurs oxydes correspondants, ce qui laisse supposer une contribution à l'acidité d'une phase de type polytungstate hydratée.

De toute l'étude, le système à base de niobium NbW, pour les catalyseurs de référence ne contenant pas d'ions alcalins, est celui qui offre les conversions isomérisantes les plus élevées. Celles-ci sont attribuées à l'oxyde de niobium mais pourraient également être relatives à la quantité élevée de phase polytungstate (susceptible de générer de l'acidité si elle est hydratée), relevée dans les catalyseurs sulfurés, inhérente à la moins bonne sulfuration des

espèces tungstiques en présence de niobium. Pour cette même raison, ces systèmes promus présentent de plus faibles conversions hydrogénantes que les systèmes BW et SiW et ne peuvent être retenus comme catalyseurs potentiels de prétraitement pour lesquels les deux fonctions sont requises.

Pour les systèmes catalytiques promus préparés à partir de l'acide silicotungstique et des acides borotungstiques et leurs références, l'activité hydrogénante est maintenue, voire supérieure à celle du catalyseur NiW. Simultanément ces systèmes présentent une conversion isomérisante plus élevée que celle du NiW, et la différence est plus marquée avec l'utilisation d'hétéropolyanions en particulier de l'acide $H_{21}[B_3W_{39}O_{132}]$.

De manière globale, ce chapitre comparatif nous indique que l'on peut choisir indifféremment le bore ou le silicium pour introduire de l'acidité sans perdre d'activité hydrogénante. L'acidité de Brønsted serait générée suite à l'insertion de bore ou de silicium dans le support aluminique. Cette étude permet de sélectionner des solides hydrogénants et isomérisants contenant du bore ou du silicium, qui devraient s'avérer performants dans le prétraitement des charges lourdes comme les distillats sous vide.

Parmi les solides sélectionnés, les catalyseurs à base d'HPA sont particulièrement intéressants car, contrairement à leurs références, ils permettent une distribution homogène des éléments B(Si) et W et pourront permettre de valider notre concept sur l'intérêt de placer les sites acides au voisinage des sites hydro-deshydrogénants. Dans cette optique, des tests d'HDS du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT) pour lesquels d'une part, la désulfuration est majoritairement effectuée par la voie hydrogénante, et d'autre part, l'isomérisation est bénéfique, sont en cours.

Ce concept pourrait également être élargi aux catalyseurs contenant du molybdène. Ainsi, dans le cadre de ce travail, des catalyseurs (non présentés ici) de type SiMo ont été préparés avec une teneur de 15% en MoO_3 à partir d'acide silicomolybdique (l'HPA) et des précurseurs conventionnels (références). A ce jour, un premier résultat en HDS du 4,6-DMDBT montre 77% de conversion pour le catalyseur SiMo₁₂ Ni_{0.3} C contre 44% pour le catalyseur de référence. Ce résultat positif et laisse supposer que le concept puisse être validé. Ces tests vont se poursuivre sur les catalyseurs à base de tungstène.

Comme autres perspectives immédiates à ce travail, il est envisagé de compléter les caractérisations des catalyseurs synthétisés, en particulier l'étude des phases sulfures des catalyseurs à base de silicium et bore, par Microscopie Electronique de Transmission et spectroscopie XPS. Nous aimerions aussi poursuivre la caractérisation de l'acidité des catalyseurs à l'état sulfure par adsorption de molécules sondes comme la pyridine.

Nous avons vu plus précisément que les catalyseurs les plus hydrogénants sont des catalyseurs calcinés alors que les catalyseurs les plus isomérisants sont ceux à l'état séché. Afin de trouver un optimum commun pour les deux fonctions, une étude des performances catalytiques en fonction de la température de calcination, en la faisant varier de 90 à 450°C, semble intéressante.

Pour les catalyseurs promus, le rôle du nickel en isomérisation semblait complexe puisqu'il pouvait s'avérer positif ou négatif. Un premier élément de réponse pourrait être la quantification, par UV visible par exemple, de la phase aluminatée de nickel. Une autre hypothèse formulée pour expliquer la diminution de l'acidité de Brønsted avec la calcination avait été l'agglomération des espèces bore ou silicium. Il pourrait être envisageable de mettre en évidence ces espèces agglomérées par TOF-SIMS.

Enfin, à plus long terme, les meilleurs catalyseurs mis en évidence par HDS du 4,6-DMDBT pourraient être testés sur une charge réelle de distillats sous vide.

Annexes

Annexe 1

1. Protocoles opératoires des synthèses des hétéropolyanions NbW

1.1. $\text{TMA}_4[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]$

$2 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ sont dissouts dans 75 mL d'eau additionnée de 6 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30%). La solution est laissée sous agitation et chauffage modéré (60°C) jusqu'à dissolution complète du sel de potassium. On y ajoute ensuite une solution de 8.25 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 25 mL d'eau. Puis, la solution est acidifiée jusqu'à pH 5.5 par une solution l'acide acétique concentré (CH_3COOH) et chauffé à reflux pendant 2 heures. Après retour à la température de 60°C , 5 mL d'une solution concentrée d'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3) sont ajoutés. Après le retour à la température ambiante, 3 g de TMABr sont ajoutés et le précipité formé éliminé par filtration. Le filtrat récupéré est additionné d'un volume égal d'éthanol absolu pour précipiter le sel de $[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$. Le solide est séparé par filtration et recristallisé dans l'eau. Le schéma de la synthèse est représenté sur la Figure 1.

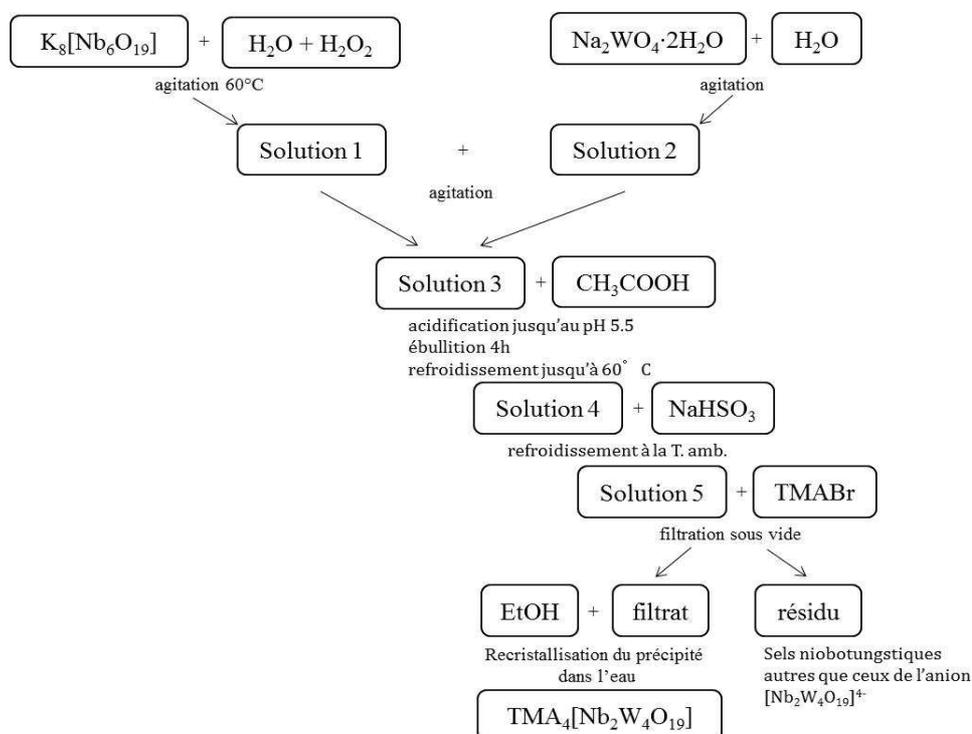


Figure 1. Schéma de synthèse de $\text{TMA}_4[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]$.

1.2. $\text{TMA}_3[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$

$2 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ sont dissouts dans 75 mL d'eau additionnée de 6 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30%). La solution est laissée sous agitation et chauffage modéré (60°C) jusqu'à dissolution complète du sel de potassium. On y ajoute ensuite une solution de 8.25 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 25 mL d'eau. Puis, la solution est acidifiée à chaud jusqu'à pH 2.0 par une solution aqueuse de l'acide sulfurique. La solution est chauffée à reflux pendant 4 heures et ensuite elle est filtrée sur papier. Le filtrat est additionné de 3 g de TMABr solide. Le précipité formé est récupéré et recristallisé dans l'eau. Le schéma de la synthèse est représenté sur la Figure 2.

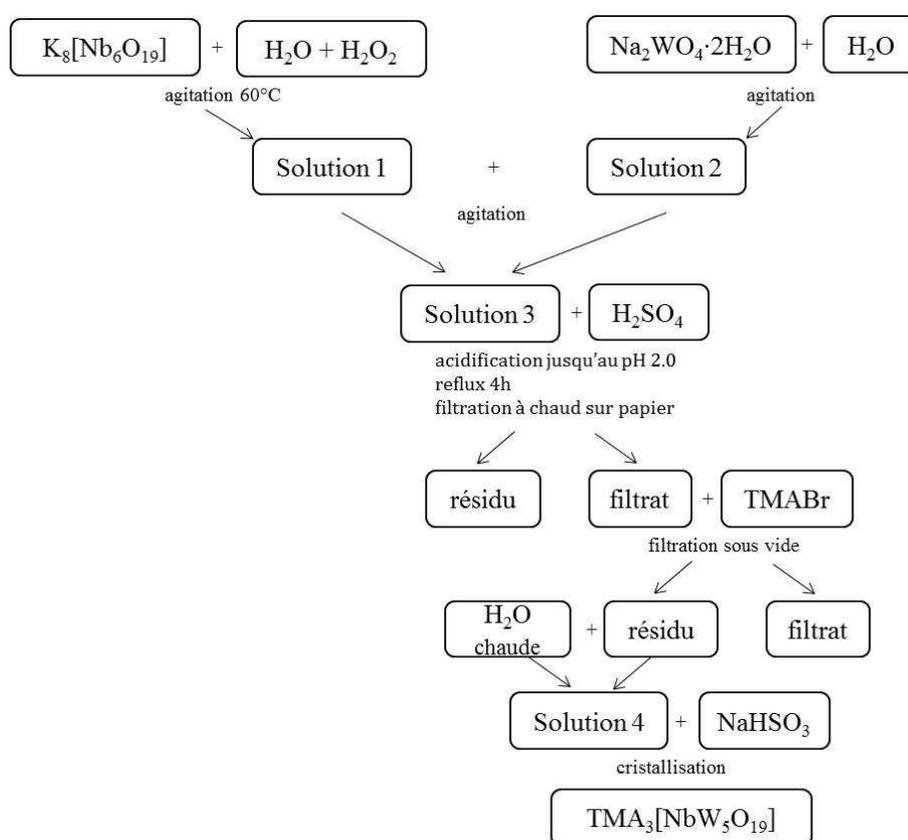


Figure 2. Schéma de synthèse de $\text{TMA}_3[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]$.

1.3. $\text{TMA}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$

0.1 mol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont agitées avec 40 mL d'acide acétique glacial et 30 mL du N,N – diméthylformamide (DMF) à 100°C pendant 3 heures. Ensuite, une solution préparée de 20 mL d'acide acétique glacial, 18 mL de HCl 12M et 50 mL de DMF y est ajoutée. La solution est préparée sur papier et le solide lavé avec 50 mL de méthanol/éthanol. Après

refroidissement à température ambiante, 15 g de TMABr solide dans 50mL de méthanol/éthanol sont ajoutés. Après agitation, le précipité est séparé sur fritté. Le schéma de la synthèse est représenté sur la Figure 3.

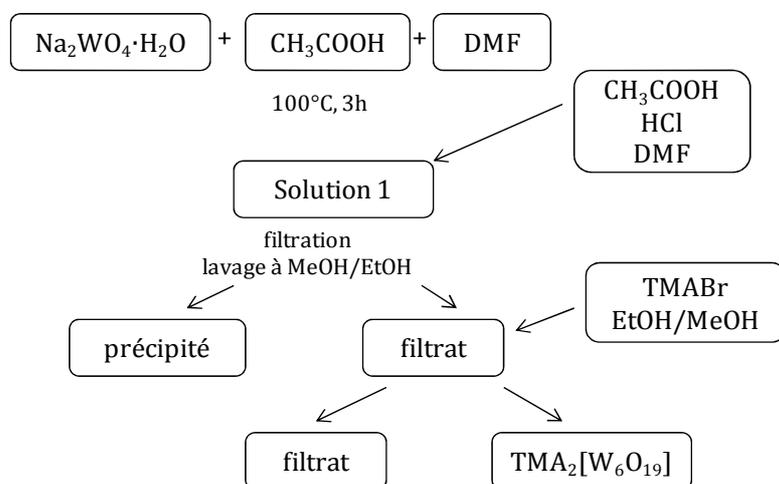


Figure 3. Schéma de synthèse de $\text{TMA}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$.

2. Les sels NbW contenant du nickel

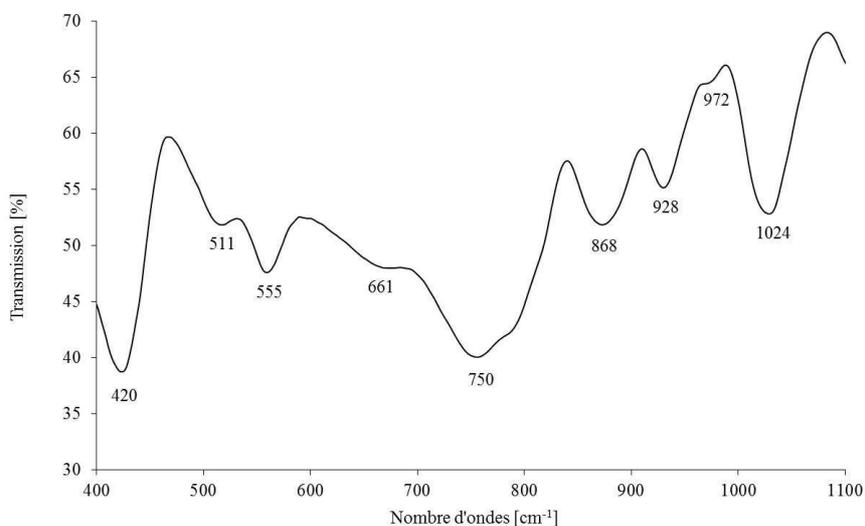


Figure 4. Spectre IR du composé de formule supposée $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_3[\text{Nb}_3\text{W}_3\text{O}_{19}]_2$.

Tableau 1. Données de la structure cristalline et les paramètres de l'affinement pour un monocristal de $TMA_2K[NbW_5O_{19}]$.

Données de la structure cristalline	
Symétrie	Cubique
Group d'espace	Fm-3m (no. 225)
Cellule (Å)	$a = 13.8203(1)$
Volume (Å ³)	2639.69(3)
Formule	$C_8 H_{24} N_2 K_1 Nb_1 W_5 O_{19}$
Z	4
M _w , densité calculée	1503.5, 3.78205
F(000)	2574
Collecte des données	
Equipment	Bruker X8
Radiation MoK α (Å)	0.71069
Mode	ω/φ -scan
Plage angulaire enregistrée θ (°)	2.55 – 32.47
Espace réciproque enregistrée	$-20 \leq h \leq 20$
	$-18 \leq k \leq 20$
	$-20 \leq l \leq 20$
Nombre de réflexions mesurées	16393
Nombre de réflexions indépendantes	291
Nombre de réflexions indépendantes [$I > 3\sigma(I)$]	271
μ (mm ⁻¹) ($\lambda = MoK\alpha$)	22.358
Correction de l'adsorption	Semiempirique (Sadabs)
R (%)	3.60
Paramètres de l'affinement	
Logiciel, type d'affinement	Jana 2000, L.S. on F
Nombre de paramètres affinés	18
R ₁ (F) tous, [$I > 3\sigma(I)$] (%)	2.14, 2.05
wR (F) tous, [$I > 3\sigma(I)$]=	2.50, 2.50
$[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o)^2]^{1/2}$ (%)	
Masse	$1/\sigma^2$
Extension isotopique secondaire	Gaussian 0.083 (8)
Max/Min $\Delta\rho$ e/Å ³	1.47/-1.50

Tableau 2. Coordonnées atomiques et paramètres du déplacement isotropique thermal pour un monocristal $TMA_2K[NbW_5O_{19}]$.

Atom	Wyck./Occ	x	y	z	U eq./iso. (\AA^2)
W1/Nb1	24e/0.832	0	0.33098(3)	0	0.02506(13)
O1	24e/0.168	0	0.2066(5)	0	0.0414(19)
O2	48i/1	0.1357(2)	0.3643(2)	0	0.0287(11)
O3	4b/1	0	1/2	0	0.0250(19)
K	4a/1	0	0	0	0.0255(6)
N	8c/1	1/4	1/4	1/4	0.0224(15)
C1	32f/1	0.1889(4)	0.1889(4)	0.1889(4)	0.0585(18)

Tableau 3. Paramètres du déplacement anisotropique thermal pour $TMA_2K[NbW_5O_{19}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W1 (Nb1)	0.0277(2)	0.0198(2)	0.0277(2)	0.00000	0.00000	0.00000
O1	0.051(3)	0.023(4)	0.051(3)	0.00000	0.00000	0.00000
O2	0.0259(15)	0.0259(15)	0.034(3)	0.003(2)	0.00000	0.00000
O3	0.025(3)	0.025(3)	0.025(3)	0.00000	0.00000	0.00000
K	0.0255(10)	0.0255(10)	0.0255(10)	0.00000	0.00000	0.00000
N	0.022(3)	0.022(3)	0.022(3)	0.00000	0.00000	0.00000
C1	0.059(3)	0.059(3)	0.059(3)	-0.015(3)	-0.015(3)	-0.015(3)

Tableau 4. Distances atomiques dans la structure de $TMA_2K[NbW_5O_{19}]$.

Atomes	d(\AA)
W1(Nb1) – O1	1.7186 (7)
W1(Nb1) – O2 (x4)	1.9315 (3)
W1(Nb1) – O3	2.3359 (4)
K – O1 (x6)	2.8557 (7)
N – C (x4)	1.4629 (6)

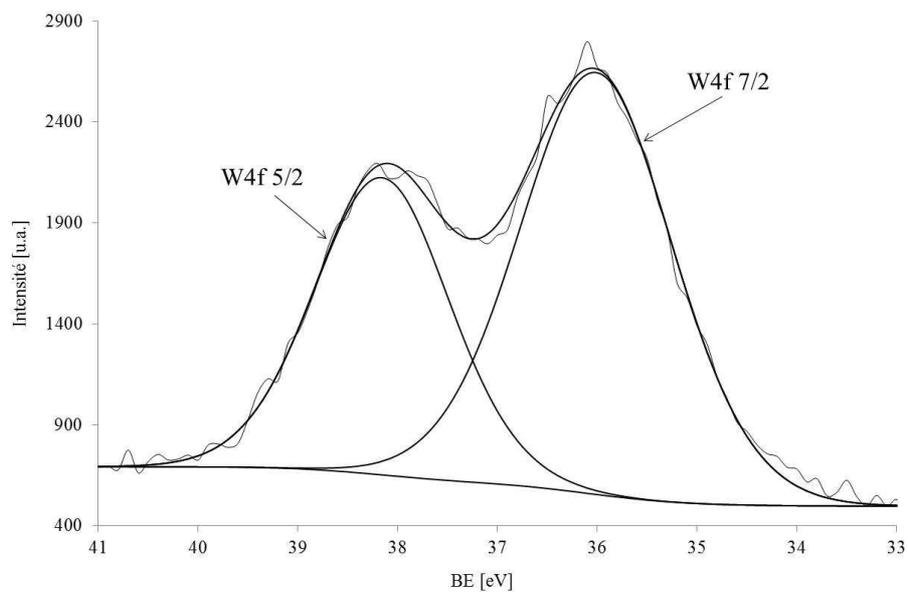


Figure 5. Photopic W4f des catalyseurs Nb3W3 et Nb4W2.

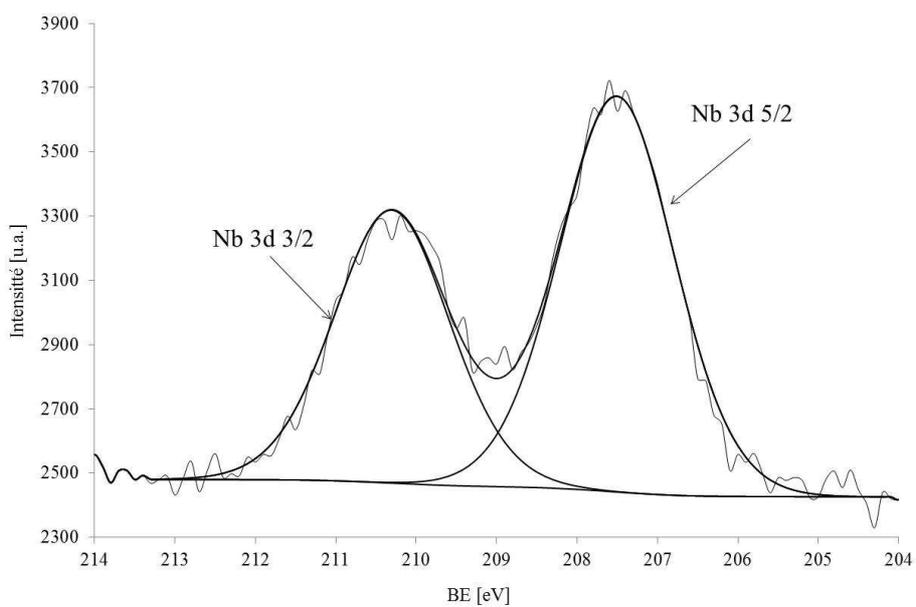


Figure 6. Photopic Nb3d des catalyseurs Nb3W3 et Nb4W2.

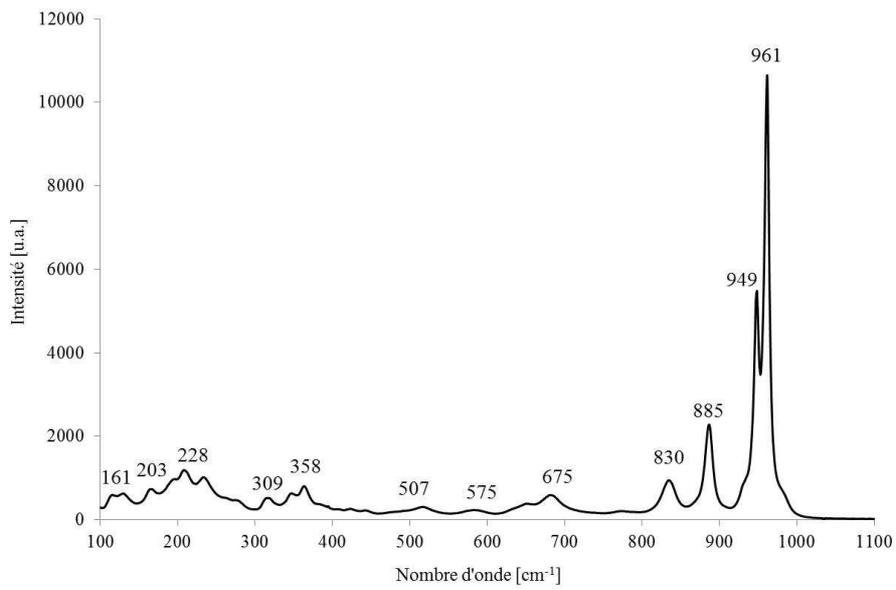


Figure 7. Spectre Raman du paratungstate de sodium.

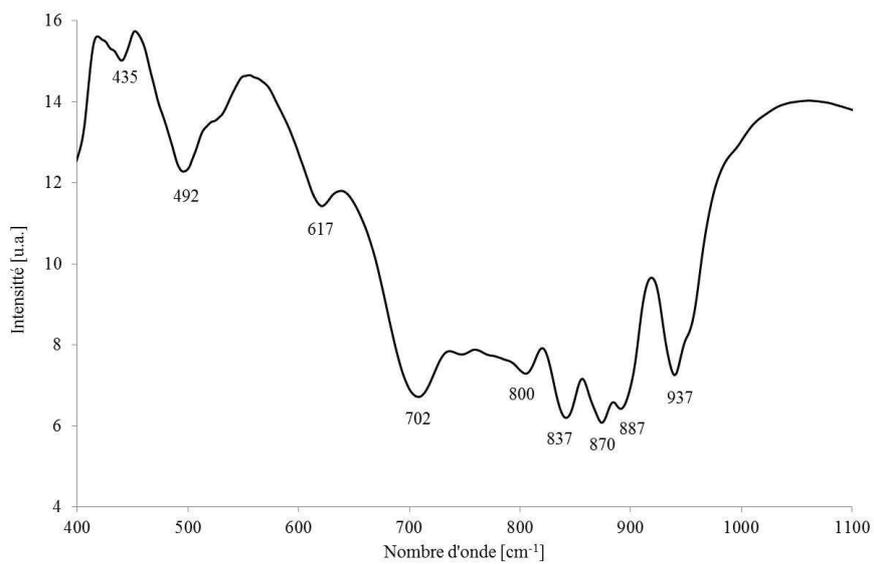


Figure 8. Spectre Infra-Rouge du paratungstate de sodium.

Annexe 2 : Techniques d'analyse utilisées

1. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons conservés à la température ambiante ont été enregistrés en utilisant une microsonde Raman Infinity équipée d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532 nm d'un laser Nd-YAG. La résolution est de 4 cm^{-1} .

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de type Nicolet 510. Les échantillons ont été analysés dans le domaine de 400-4000 cm^{-1} . Ils ont été préparés sous forme de pastille de KBr (à 1% en masse de l'échantillon dans KBr).

3. Analyse thermogravimétrique

Les analyses ATD/ATG ont été réalisées sur l'appareil Universal V2.6D, de chez TA Instruments sur les échantillons d'environ 50 mg, sous flux d'air, avec les conditions suivantes : le système NbW et Si(Nb)W – une montée en température de 10°C·min⁻¹ jusqu'à 700°C et le système BW – une montée en température de 5°C·min⁻¹ jusqu'à 500°C.

4. Diffraction des Rayons X sur un monocristal

Un monocristal a été isolé à partir de la masse et monté sur une fibre de verre. Les données ont été collectées par un diffractomètre Bruker X8 équipé d'un détecteur CCD 4K Apex. Les corrections d'absorption ont été effectuées en utilisant la méthode semi-empirique implantée dans SADABS. La structure cristalline a été résolue en utilisant la méthode directe avec SHELXS et raffinée en utilisant le logiciel JANA2000. L'homogénéité des cristaux a été confirmée par diffraction des rayons X de poudre après broyage en utilisant un diffractomètre Bruker D8-avec un rayonnement Cu-K α . Le diffractogramme théorique a été calculée à partir du modèle monocristallin raffiné.

5. BET

Les analyses BET ont été effectuées sur TriStar II 3020 de chez Micromeretics.

6. XPS

Les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre Kratos. Une source monochromatique d'aluminium a été utilisée. Comme référence, un photopic d'alumine avec énergie de liaison de 74.6 eV a été utilisé, les énergies sont données avec une précision de 0.1 eV.

7. Microsonde de Castaing (Electron Probe Micro-Analysis)

L'analyse microstructurale a été réalisée à l'aide d'une sonde électronique SX100 Cameca Micro-analyse (EPMA). Les images BSE (back-scattered electrons) ont été réalisées à 15 kV, 10 nA.

8. ^{11}B RMN

Les spectres RMN ^{11}B ont été réalisés sur un spectromètre Bruker 800 MHz (1H) équipé d'une console BRUKER AVANCE III avec la fréquence de Larmor du ^{11}B de 256.7 MHz. La vitesse de rotation de l'échantillon est de 20 KHz avec des rotors 3.2 mm de diamètre. L'acquisition est faite en observation direct avec la séquence "zg" (onpulse). Le nombre d'acquisition est de 512 scans, avec un temps de recyclage de 3 s. Les résultats ont été référencés par rapport à $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

9. TPD NH_3

Les échantillons (~200mg) ont été prétraités sous helium (jusqu'à la température de 300°C, 40 ml He/min). Après le retour à la température ambiante, l'ammoniac a été adsorbé (10% NH_3/He pendant 30 min, 30 mL/min). Les échantillons sont ensuite traités sous l'hélium pendant 2 heures. La désorption a lieu jusqu'à la température de 500°C (10°C/min).

10. Fonction d'acidité de Hammett

0.1 g de catalyseur a été mis en suspension dans un mélange de toluène et de cyclohexane et additionné de 2-3 gouttes d'indicateur « rouge congo ». Si le changement de couleur à la surface d'un catalyseur a été observé, l'indicateur suivant a été utilisé et ainsi de suite. Cela a permis de déterminer les zones de virage et proposer des indices de Hammett. Le titrage n'a pas pu être effectué, et les valeurs sont données à titre indicatif afin de pouvoir proposer un classement des solides selon leur acidité.

Le Tableau 1 reprend les valeurs pH des zones de virage typiques dans les solutions aqueuses (à titre indicatif) et des indices de Hammett H_0 dans des solvants non-polaires ainsi que les changements des couleurs lors d'un passage d'un acide plus fort vers un acide plus faible.

Pour déterminer les indices d'acidité, les indicateurs suivants ont été retenus :

- ❖ NiW : Bleu de bromothymol et rouge neutre $\rightarrow H_0 = 6.8-7.2$
- ❖ SiW12 Ni S : Rouge de crésol et méthyl orange $\rightarrow H_0 = 2.0-3.5$
- ❖ SiW12 Ni C : Rouge neutre et alizarine S $\rightarrow H_0 = 5.5-6.8$
- ❖ BW12 Ni S : Rouge de crésol et méthyl orange $\rightarrow H_0 = 2.0-3.5$
- ❖ BW12 Ni C : Rouge neutre et alizarine S $\rightarrow H_0 = 5.5-6.8$

Tableau 1. Indicateurs utilisés pour définir les indices d'acidité.

Indicateur	Zones de virage typiques (valeurs de pH) dans les solutions aqueuses	Indices de Hammett H_0 dans des solvants non-polaires et les changements de couleur
Bleu de bromothymol	6.0-7.6	7.2 : bleu→jaune
Rouge de crésol	0.0-1.0	2.0 : rouge→jaune
	7.2-8.8	8.4 : jaune-rouge
Vert malachite	0.2-1.8	1.3 : vert→bleu
	11.5-13.2	13.0 : bleu→incolore
Bleu de thymol	1.2-2.8	1.7 : rouge→jaune
	8.0-9.6	8.9 : jaune→bleu
Rouge congo	3.0-5.2	4.0 : bleu→rouge
Méthyl orange	3.1-4.4	3.5 : rouge→jaune
Alizarine S	3.7-5.2	5.5 : jaune→rouge
Vert de bromocrésol	3.8-5.4	4.7 : jaune-bleu
Rouge de méthyle	4.2-6.3	4.8 : rouge-jaune
Rouge neutre	6.8-8.0	6.8 : rouge-jaune orangé

11. Test d'isopropanol

0.2 g de catalyseur a été placé dans un réacteur et dégazé dans l'hélium pendant 30 minutes à 160°C. Ensuite les portions d'isopropanol ont été introduites (2x5 μ L pas analysés et 2 μ L analysés). Les effluents gazeux ont été analysé par une GC (colonne de 2 m avec Porapak Q,

pression de 1 bar, température de 70°C pendant 2 minutes et ensuite la montée en T de 12°C par minute jusqu'à 180°C, détecteur FID).

12. Préparation des catalyseurs sulfurés

Les catalyseurs ont été sulfurés dans un réacteur en pyrex ou en quartz à une pression atmosphérique sous un mélange gazeux H₂S/H₂ avec le flux 10 mL·min⁻¹ de l' H₂S and 90 mL·min⁻¹ de l'H₂ avec une montée en température est de 6°C·min⁻¹ et un palier est de 2 heures.

13. Microscopie Electronique à Transmission

Les analyses ont été réalisées sur un microscope électronique TECNAI à une tension d'accélération de 200 kV équipé d'un filament LaB6. Les échantillons sulfurés ont été dispersés dans de l'éthanol. La suspension a été déposée sur des grilles de cuivre. L'analyse statistique de la longueur et de l'empilement a été effectuée sur environ 1000 feuillettes (moins si le degré de sulfuration était faible).

14. Test d'hydrogénation du toluène en présence du soufre (sans et avec l'aniline)

Les catalyseurs sont sulfurés in situ par du diméthylsulfure (DMDS) ajouté à la charge. La charge est composée de 5.88% en poids de DMDS (qui donne 4% en poids de soufre), 20% en poids de toluène et 74.12% en poids de cyclohexane. Lors du test en présence d'aniline, 0.5% en masse d'aniline sont ajoutés. Le test est effectué en phase gazeuse à la pression de 60 bars dans un réacteur à lit fixe. La procédure est composée de sulfuration suivie d'un test catalytique. La première étape se déroule à partir de la température ambiante à 350°C avec montée en température de 2°C·min⁻¹, VSHG = 4h⁻¹ et un rapport H₂/HC = 450NI/l. Le test catalytique est réalisé à 350°C avec GHSV = 1h⁻¹ et le même rapport H₂/HC que lors de la sulfuration, les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le DMDS se décompose en méthane et H₂S (agent sulfurant) vers 200°C et l'aniline se décompose en cyclohexane et NH₃ (inhibant les sites acides). Après sulfuration, l'analyse des effluents par chromatographie en phase gazeuse a été effectuée toutes les 2 h après la première mesure.

RESUME

L'utilisation de procédés de conversion comme le craquage catalytique (FCC) et l'hydrocraquage (HCK), permettant de maximiser la production de coupes légères, est indispensable. Les charges à convertir contiennent une quantité importante de soufre et d'azote et doivent être prétraitées, c'est-à-dire hydrotraitées, afin de diminuer la teneur en soufre et en produits azotés pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs acides des procédés de FCC et HCK. Les catalyseurs actuellement utilisés possèdent uniquement une fonction hydro-deshydrogénante amenée par les sulfures métalliques.

Ce travail propose d'introduire une acidité modérée dans des catalyseurs de prétraitement de type NiW supportés sur alumine. L'acidité modérée peut promouvoir l'isomérisation des composés soufrés réfractaires (comme le 4,6-DMDBT) en facilitant ainsi leur hydrodésulfuration. Pour l'HDN, les sites acides peuvent faciliter la coupure des liaisons C-N, sur des molécules totalement ou partiellement hydrogénées. Cette acidité est introduite par le biais du niobium, du silicium et du bore. Pour contrôler la dispersion des sites acides au voisinage des sites hydro-déshydrogénants, les éléments Nb/Si/B et W sont initialement introduits au sein de la même entité moléculaire de type hétéropolyanion.

Plusieurs HPA contenant le niobium, le silicium, le bore et le tungstène ont été synthétisés et caractérisés. Les catalyseurs sont préparés par imprégnation avec des solutions des précurseurs et caractérisés à l'état oxyde et sulfure. Les catalyseurs ont été testés en hydrogénation du toluène en présence de soufre (sans et avec aniline) et en isomérisation du cyclohexane et comparés avec des catalyseurs de référence préparés avec des précurseurs conventionnels. Les catalyseurs, promus par le nickel, préparés à partir d'acides silicotungstique ou borotungstique se sont révélés performants en isomérisation tout en maintenant une activité hydrogénante élevée ; l'utilisation d'HPA a également permis une dispersion homogène des sites acides et hydrogénants ce qui en fait de bons candidats pour l'HDS et HDN de molécules réfractaires, et donc des potentiels catalyseurs de prétraitement.

Mots clefs : Acidité modérée, fonction hydro-deshydrogénante, prétraitement, hydrogénation du toluène, isomérisation, hétéropolyanion

SUMMARY

The use of conversion processes such as catalytic cracking (FCC) and hydrocracking (HCK) is essential for maximizing the production of light petroleum fractions. The feeds, containing significant amount of sulfur and nitrogen, and must be pretreated, that is to say hydrotreated, in order to reduce the content of sulfur and nitrogen compounds and avoid poisoning of the acid catalysts used in FCC and HCK. The catalysts currently used have only one hydro-dehydrogenating function introduced by metal sulfides.

This work proposes to introduce a moderate acidity in NiW supported on alumina pretreatment catalysts. The moderate acidity can promote the isomerization of refractory sulfur compounds (such as 4,6-DMDBT) thereby facilitating their hydrodesulfurization. For HDN the acid sites can facilitate the cleavage of the C-N, on molecules completely or partially hydrogenated. This acidity is introduced through the niobium, silicon and boron. To control the dispersion of the acid sites in the vicinity of the site hydro-dehydrogenating, the elements Nb/Si/B and W are initially introduced within the same heteropolyanionic molecular entity.

Several heteropolycompounds containing niobium, silicon, boron and tungsten have been synthesized and characterized. The catalysts were prepared by impregnation with solutions of precursors and characterized in the oxide and sulfided state. The catalysts were tested in the hydrogenation of toluene in the presence of sulfur (with and without aniline) and isomerization of cyclohexane and compared with reference catalysts prepared with conventional precursors. Catalysts promoted by nickel, prepared from silicotungstic or borotungstic acids, were efficient in isomerization while maintaining a high hydrogenating activity; furthermore the use of HPA let a homogeneous dispersion of the acid sites and hydrogenating sites making HPA-based catalysts good candidates for HDS and HDN of refractory molecules, and therefore potential pretreatment catalysts.

Keywords: Moderate acidity, hydro-dehydrogenating function, pretreatment, toluene hydrogenation, isomerization, heteropolyanion